

# **Hochtemperatureigenschaften einer ODS-Fe26Cr Legierung zum Einsatz als Interkonnektor in einer SOFC-APU**

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs  
genehmigte Dissertation von

**Dipl.-Ing. Georg Kunschert**  
geboren in Wien

Referent:	Prof. Dr. Martin Heilmaier
Koreferent:	Prof. Dr. Michael Schütze

Tag der Einreichung:	31. Juli 2009
Tag der mündlichen Prüfung:	16. Oktober 2009





Für Hans-Peter Martinz (1956-2009),  
in liebevoller Erinnerung

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertationsschrift selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasst habe.

---

Georg Kunschert, 31. Juli 2009



## Kurzfassung

Interkonnektoren in planaren Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFCs) haben die Aufgabe, die Zellen elektrisch zu verbinden und den Gastransport zu den Elektroden sicherzustellen. In mobilen SOFC-Anwendungen sollen, aufgrund geringer Kosten und Gewichtsersparnis, dafür ferritische FeCr-Legierungen in Foliendicken von unter 0,5mm zum Einsatz kommen. Bei Betriebstemperaturen von mehr als 800°C müssen diese Werkstoffe neben hoher chemischer Stabilität in verschiedenen Gasatmosphären und guter elektrischer Leitfähigkeit auch eine hohe Kriechbeständigkeit zur Gewährleistung der Formstabilität haben.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Anforderungen unter möglichst anwendungsrelevanten Bedingungen an der pulvermetallurgisch hergestellten ODS-Fe26Cr Legierung ITM untersucht und mit schmelzmetallurgisch erzeugten hochchromhaltigen Stählen verglichen. Es werden Nukleation und Wachstum von Oxiden nach zyklischer und isothermer Oxidation in Anoden- bzw. Kathodengasen analysiert, wobei insbesondere auf die Wirkung von Mikrolegierungselementen wie Yttrium oder Mangan Bezug genommen wird. Eine Methode zur Bestimmung des flächenspezifischen, elektrischen Widerstandes gewachsener Oxidschichten wird vorgestellt und mögliche Auswirkungen auf gemessene Werte diskutiert. Es werden Lebensdauern bis zum Erreichen einer definierten Verformung bezogen auf eine konstante mechanische Belastung bestimmt und der Einfluss des Gefüges bzw. von Gefügeveränderungen auf die Kriechbeständigkeit erörtert.

## Abstract

Interconnects in planar High-Temperature Fuel Cells (SOFCs) have the function of electrically conducting the cells as well as transporting gases to the electrodes. In order to achieve low weight at low cost, it is targeted to employ ferritic FeCr-alloys of less than 0,5mm thickness. At operating temperatures of more than 800°C these materials have to be chemically persistent in various gas-atmospheres, of high electrical conductivity as well as of high creep-resistance to facilitate form-stability.

In the present work these requirements are investigated under SOFC-relevant conditions on the powder-metallurgically manufactured ODS-Fe26Cr alloy ITM in comparison with ingot-metallurgically produced high-chromium containing steels. Nucleation and growth of oxides after cyclic and isothermal oxidation in anode as well as cathode gases are analyzed with particular regard to influences of microalloying elements such as Yttrium or Manganese. A method determining the area specific resistance of grown oxide layers is presented and possible influences on obtained results are discussed. The endurance for reaching a defined deformation caused by a constant mechanical load is determined and the effect of the microstructure and its changes on the creep resistance is examined.

## **Danksagung**

Diese Arbeit entstand in den Jahren 2005-2009 bei der Plansee SE, Reutte, Österreich, unterstützt durch wissenschaftliche Untersuchungen an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, DECHEMA in Frankfurt, Montanuniversität Leoben, Österreich, der Ruhr-Universität Bochum und dem Forschungszentrum Rossendorf, Dresden.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Martin Heilmaier, Institut für physikalische Metallkunde der Technischen Universität Darmstadt, nicht nur für die wissenschaftliche Betreuung und die Übernahme des Hauptreferats. Durch sein ausgewogenes Maß aus Fördern und Fordern bekam diese Arbeit bedeutsame Impulse. Danke auch für die offene und freundliche Atmosphäre, manch motivierende Worte in schwierigen Zeiten und die stete und auch oft spontane Unterstützung.

Sehr herzlich möchte ich mich bei Prof. Dr. Michael Schütze, Karl-Winnacker-Institut (KWI) der DECHEMA in Frankfurt am Main, bedanken. Dank seines beständigen, großen Interesses und der steten Bereitschaft, sich für unsere Frankfurter Meetings viel Zeit zu nehmen, ergaben sich wichtige Anregungen für diese Arbeit. Danke auch für die selbstverständliche Übernahme des Koreferats und manch kritische Anmerkungen zu korrektem wissenschaftlichen Publizieren.

Mein ganz spezieller Dank gilt Dr. Hans-Peter Martinz, Leiter der Korrosionsabteilung bei Plansee SE, der über all die Jahre mein Arbeiten mit großem Interesse verfolgt hat, mich fachlich stets mit Tatkraft unterstützt hat und immer freundlich und mir wohlgesonnen war. Viel zu früh wurde er dem Leben entrissen, es möge mich diese Arbeit allzeit an ihn erinnern.

Ich bedanke mich bei Plansee SE für die Finanzierung dieser Arbeit, insbesondere bei Dr. Andreas Venskutonis, denn ohne sein Wohlwollen wäre sie nicht zustande gekommen. Den Herren Reinhold Zach und Dietmar Kofelenz danke ich für die Probenvorbereitung, Frau Michaela Zabernig für die Metallographie, Frau Barbara Karel für die Durchführung von TGA-, Dr. Peter Schoderböck für XRD- und den Herren Wilhelm Birzer und Alfred Singer für REM-Untersuchungen. Herrn Gebhard Zobl sei ausdrücklich mein Dank ausgesprochen. Aufgrund seines präzisen Arbeitens und Dokumentierens konnten entscheidende Erkenntnisse abgeleitet werden.

Meinen Bürokollegen Dr. Marco Brandner und Dr. Thomas Franco sei für manch anregende Diskussion und Worte des Ansporns bzw. auch für Hilfestellungen in formalen Dingen gedankt.

Für die Abwicklung vieler Korrosionsexperimente gilt mein ausdrücklicher Dank Frau Brigitte Nigg (Plansee SE) und Herrn Mathias Röhrig (KWI-DECHEMA), die mich immer tatkräftig unterstützt haben und all die Jahre auf eine angenehme zwischenmenschliche Atmosphäre bedacht waren.

Meinen beiden Praktikanten Herrn Daniel Schliephake und Herrn Christoph Karl danke ich für die Experimentierfreude und das gute systematische Arbeiten während ihrer Studienarbeiten zu flächenspezifischen Widerständen bei Plansee SE. Sie mögen der Wissenschaft erhalten bleiben. An dieser Stelle sei auch meinen beiden Feriapraktikanten Frau Martina Koch und Herrn Michael Schullerus für quantitative metallographische Auswertungen gedankt.

Ich danke Prof. Dr. Gunther Eggeler (Ruhr-Universität Bochum) und Dr. Gotthard Mälzer (vormals Ruhr-Universität Bochum) für die Durchführung von Kriechversuchen an ITM-Folienmaterial und die damit verbundene Adaptierung des Prüfstandes.

Besonderen Dank möchte ich auch Frau Olga August (Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) für ihr Engagement bei der Abwicklung diverser FIB- und EBSD-Untersuchungen aussprechen. Weiters bedanke ich mich bei Prof. Dr. Gerhard Dehm und Herrn Jörg Thomas (Institut für Metallphysik, Montanuniversität Leoben) für TEM, bei Dr. Harald Leitner (Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität Leoben) für Atomsondenuntersuchungen, bei Dr. Helfried Reuther (FZ-Rosendorf) für AES und bei Dr. Alexander Donchev (KWI-DECHEMA) für thermodynamische Berechnungen. Mein Dank gilt auch Dr. Yngve Larring (SINTEF, Oslo), der über die Jahre des gemeinsamen Arbeitens im RealSOFC Projekt stets für Diskussionen zu Hochtemperaturoxidationsfragen zu gewinnen war.

Ich möchte meinen Eltern Johann und Helga, die mir eine akademische Ausbildung zugetraut und ermöglicht haben, für ihre Fürsorge und ihr Vertrauen in all den Jahren, danken. Meinen Geschwistern Michaela und Johannes, deren Herz und Tür dem kleinen Bruder immer offen standen, gilt mein großer Dank; insbesondere auch meiner Schwester für das äußerst sorgfältige Korrekturlesen der Erstversion. Frau Ilse Holy danke ich herzlich für die sehr genaue Durchsicht der eingereichten Fassung und für ihre Kenntnisse zur Neuen Rechtschreibung.

Abschließend danke ich Dir, Iris, für Deine unendlich große Unterstützung während der Phase des Zusammenschreibens, in die wir zwei quasi hineingeboren wurden. Danke für Deine Kenntnisse zu Word-Formatvorlagen, Deine weisen Ratschläge und Dein Mich-Umsorgen in sehr arbeitsreichen Wintertagen; danke für Deine über alles erhabene Liebe und Dein Sein auf unserem gemeinsamen Weg.

## 0 Inhalte und allgemeine Angaben

### 0.1 Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung .....	i
Kurzfassung.....	ii
Abstract.....	ii
Danksagung.....	iii
<b>0 Inhalte und allgemeine Angaben.....</b>	<b>v</b>
0.1 Inhaltsverzeichnis .....	v
0.2 Abkürzungsverzeichnis.....	vii
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Zielstellung.....</b>	<b>3</b>
<b>3 Grundlagen.....</b>	<b>4</b>
3.1 Brennstoffzellen .....	4
3.1.1 Typen von Brennstoffzellen .....	5
3.2 Die Oxidkeramische Brennstoffzelle SOFC .....	6
3.3 Funktionsweise .....	7
3.3.1 Aufbau .....	8
3.3.2 Anwendungen (stationär / mobil).....	10
3.4 Elektrolyt.....	11
3.5 Kathode .....	12
3.6 Anode .....	12
3.7 Interkonnektor in einer planaren SOFC .....	13
3.7.1 Funktion .....	13
3.7.2 Allgemeines Anforderungsprofil.....	13
3.7.3 Keramische Interkonnectoren.....	16
3.7.4 Metallische Interkonnectoren.....	16
3.8 Hochtemperaturkorrosion .....	18
3.8.1 Thermodynamische Betrachtungen .....	19
3.8.2 Die Kinetik der Oxidschichtbildung.....	22
3.8.3 Keimbildung und Keimwachstum von Oxidschichten.....	24
3.8.4 RE-Effekt (REE).....	25
3.8.5 Breakaway Oxidation.....	27
3.8.6 Abdampfen flüchtiger Verbindungen .....	29
3.9 Leitfähigkeit von Oxidschichten .....	30
3.10 Kriechbeständigkeit (ODS-Effekt) .....	34
3.10.1 Verfestigungsmechanismen .....	34
3.10.2 Schwellenspannungskonzept bei hohen Temperaturen .....	36
3.10.3 Potenzgesetzkriechen (power-law creep) .....	38
3.11 Stand der Technik ferritischer FeCr-Interkonnektorlegierungen .....	41
3.12 Zielstellung auf Basis des Standes der Technik .....	43
<b>4 Experimentelles .....</b>	<b>44</b>
4.1 Verwendete Materialien .....	45
4.2 Hochtemperaturkorrosion .....	46
4.2.1 Verwendete Gase .....	46
4.2.2 Probenmaterialien.....	46
4.2.3 Zyklische Oxidationsversuche .....	47
4.2.3.1 Anodengas.....	47
4.2.3.2 Kathodengas.....	49
4.2.4 Isotherme Oxidationsexperimente .....	49
4.2.4.1 Kathodengasoxidation bis 168h .....	49
4.2.4.2 Oxidation dünner Folien .....	50
4.2.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	50

4.3	Flächenspezifischer Widerstand (ASR) .....	51
4.3.1	Proben und Versuchsvorbereitung .....	51
4.3.2	Messdurchführung .....	51
4.3.3	Kontaktflächenbestimmung .....	52
4.4	Mechanische Eigenschaften bei 850°C .....	53
4.4.1	Probenmaterialien .....	53
4.4.2	Raumtemperaturzugfestigkeit .....	53
4.4.3	Warmzugfestigkeit .....	53
4.4.4	Zugkriechversuche .....	54
4.4.5	Härteprüfung .....	54
4.5	Charakterisierungsverfahren .....	55
4.5.1	Lichtmikroskopie (LMI) und Gefügequantifizierung .....	55
4.5.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	55
4.5.3	Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	55
4.5.4	Atomsonde (3DAP) .....	55
4.5.5	Mikrosonde (EPMA) .....	56
4.5.6	Augerelektronenspektroskopie (AES) .....	56
4.5.7	Rückstreuerelektronen-Beugung (EBSD) .....	56
4.5.8	Focussed Ion Beam (FIB) .....	56
4.5.9	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	57
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>57</b>
5.1	Hochtemperaturkorrosion .....	57
5.1.1	Oxidschichtnukleation .....	58
5.1.1.1	Kathodengas .....	58
5.1.1.1.1	Zyklischer Test bis 168h .....	58
5.1.1.1.2	Isothermer Test bis 168h .....	63
5.1.1.1.3	TGA bis 20h .....	65
5.1.1.1.4	Diskussion Oxidschichtnukleation in Kathodengas .....	66
5.1.1.2	Anodengas .....	69
5.1.1.2.1	Zyklischer Test in befeuchtetem Anodengas bis 168h .....	69
5.1.1.2.2	Zyklischer Test in nicht befeuchtetem Anodengas bis 168h .....	74
5.1.1.2.3	Diskussion Oxidschichtnukleation in Anodengas .....	77
5.1.2	Zyklische Langzeitoxidation bis 2000h .....	82
5.1.2.1	Kathodengas .....	82
5.1.2.2	Anodengas .....	86
5.1.3	Abdampfung von Mn .....	90
5.1.4	Oxidation dünner Folien in Kathodengas bis 2000h / 900°C .....	94
5.2	Flächenspezifischer Widerstand (ASR) .....	101
5.2.1	Messungen bis 500h Voroxidationszeit .....	101
5.2.2	Diskussion .....	104
5.2.2.1	Bewertung der Messmethode .....	104
5.2.2.2	Spezifische elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma_{el}$ ) .....	105
5.3	Mechanische Eigenschaften bei 850°C .....	107
5.3.1	Verarbeitung von ITM .....	108
5.3.1.1	Einfluss des Sinterprozesses bei ITM .....	109
5.3.1.2	Quantitative Metallographie an ITM .....	113
5.3.1.3	EBSD-Analysen an ITM .....	114
5.3.2	Zugfestigkeit und Kriechbeständigkeit .....	115
5.3.2.1	Zugfestigkeiten im Überblick .....	115
5.3.2.2	Warmzug bei 850°C mit unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten .....	116
5.3.2.3	Kriechbeständigkeit .....	119
5.3.3	Diskussion .....	120
5.3.3.1	Einfluss der Dispersoide bei ITM .....	121
5.3.3.2	Norton-Plot .....	124
5.3.3.3	Lebensdauerbetrachtungen .....	127
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Schlussfolgerungen .....</b>	<b>131</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>135</b>

## 0.2 Abkürzungsverzeichnis

3DAP	3D Atom Probe, Atomsonde
AES	Augerelektronenspektroskopie
APS	Atmospheric Plasma Spraying, Atmosphärisches Plasmaspritzen
APU	Auxiliary Power Unit
ASR	Area Specific Resistance, Flächenspezifischer Widerstand
BSE-Kontrast	Backscatter Electron, Rückstreuelektronen-Kontrast
CHP	Combined Heat and Power
CTE	Coefficient of Thermal Expansion, Thermischer Ausdehnungskoeffizient
EBSD	Electron Backscatter Diffraction, Rückstreuelektronen-Beugung
EDX	Energy Dispersive X-ray, Energiedispersive Röntgenanalyse
ELF	Elektrische Leitfähigkeit
EPMA	Electron Probe Micro-Analyzer, Mikrosonde
FIB	Focussed Ion Beam
HIP	Heißisostatisches Pressen
LIMI	Lichtmikroskop, lichtmikroskopisch
LPPS	Low-pressure Plasma Spraying, Niederdruck-Plasmaspritzen
LSM	Lanthan Strontium Manganat
ODS	Oxide-dispersion strengthened, oxiddispersionsverstärkt
PVD	Physical Vapor Deposition
RE	Reaktivelement
REE	Reaktivelementeffekt (auch RE-Effekt)
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
SE-Kontrast	Sekundärelektronen-Kontrast
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell, Oxidkeramische Brennstoffzelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
USM	Ultraschallmikroskop(ie)
VPS	Vacuum Plasma Spraying, Vakuum-Plasmaspritzen
WDX	Wavelength Dispersive X-ray, Wellenlängendisp. Röntgenanalyse
WLF	Wärmeleitfähigkeit
XRD	X-ray diffraction, Röntgendiffraktometrie
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid

## 1 Einleitung

Schlagworte wie „Treibhauseffekt“, „Kyoto-Protokoll“ oder „Globale Klimaerwärmung“ sind heutzutage nicht nur Gegenstand wissenschaftlicher Studien, sie sind fixer Bestandteil unseres Medienalltags geworden. Aktuell können einerseits immer weniger Energieressourcen erschlossen werden und die Kosten für die Exploration steigen, andererseits nimmt jedoch insbesondere durch die boomenden Märkte von Schwellenländern (China, Indien, Taiwan, etc.) die Nachfrage nach Rohstoffen weiter zu. Die ökonomische Konsequenz dessen sind weltweit rasant steigende Rohstoffpreise. Die ökologische hingegen ist die globale Klimaerwärmung, die über natürliche Fluktuationen hinaus sich zwischenzeitlich eindeutig auf anthropogene Einflüsse zurückführen lässt. Verantwortlich für den Treibhauseffekt ist das bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe emittierte Kohlendioxid, dessen Reduktion durch den Einsatz regenerativer Energiequellen und die Entwicklung effizienterer Energiewandler ein weltweites Bestreben sein sollte.

Die Brennstoffzelle als hocheffizienter Energiewandler zur Stromerzeugung macht es prinzipiell möglich, Strom direkt aus chemisch gespeicherter Energie, mit deutlich höherem Wirkungsgrad als dies durch konventionelle Gasturbinen möglich ist, zu gewinnen. Aufgrund des flexiblen Einsatzes verschiedener, auch regenerativer Brennstoffe gilt die planare Hochtemperaturbrennstoffzelle, nachfolgend SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) genannt, als aussichtsreichster Kandidat. Die Entwicklung von SOFC-Systemen erfordert die Zusammenarbeit breit aufgestellter Teams aus Materialwissenschaftlern, Elektrochemikern, Maschinenbauern sowie Verfahrens- und Systemtechnikern. Rolle der Materialwissenschaft ist die Entwicklung geeigneter Materialien und Materialverbunde für SOFC-Komponenten (Anode, Elektrolyt, Kathode, Interkonnektoren sowie Schutz- und Kontaktschichten).

Die Aufgabe von Interkonnektoren als Konstruktions- und Funktionswerkstoffe ist es, einerseits Gase der Brennstoffzelle zuzuführen und die Gasräume zwischen den Zellen hermetisch zu trennen, andererseits Strom von Zelle zu Zelle zu leiten. Da sie großen thermophysikalischen und korrosiven Belastungen ausgesetzt sind, wurden ursprünglich keramische Materialien und Cr-Basis Werkstoffe verwendet [1].

Bestrebungen, die Arbeitstemperatur in sog. IT-SOFCs (intermediate temperature) auf maximal 850°C abzusenken, hatten zur Folge, dass auch die Eignung ferritischer Interkonnektorlegierungen hinsichtlich ihrer Funktionalität überprüft wurde. Es kamen dafür kommerziell erhältliche, hochchromhaltige Stähle zum Einsatz [2]. Es zeigte sich jedoch, dass diese dem technischen Anforderungsprofil nicht gerecht werden [3].

Deshalb wurden in den 1990er Jahren schmelzmetallurgisch hergestellte Stähle eigens für den Einsatz als Interkonnektor mit Cr-Gehalten >20 Masse% entwickelt.

Sie enthalten typischerweise einige Zehntelprozent Mn, was zu einer Verringerung der Cr-Abdampfung führt. Überdies konnte durch Einlegieren von Reaktivelementen, wie beispielsweise Zr oder La, aufgrund des sog. RE-Effekts (reactive element) erhöhte Korrosionsbeständigkeit erreicht werden [4, 5].

Das Einbringen dieser Reaktivelemente kann bei schmelzmetallurgisch hergestellten Legierungen jedoch nur elementar bzw. über Vorlegierungen erfolgen. Reaktivelemente in Form von feinen oxidischen Dispersoiden, wie beispielsweise  $Y_2O_3$ , lassen sich hingegen nur über ein pulvermetallurgisches (P/M) Processing homogen einlegieren. Diese Dispersoide führen bei feinster Verteilung auch zur Erhöhung der Kriechbeständigkeit, der sogenannte ODS-Effekt (oxide dispersion strenghening) tritt auf [6]. Elementar eingebrachte Reaktivelemente führen jedoch zu keiner merklichen Erhöhung der Kriechbeständigkeit, da die Legierungsbestandteile entweder in der Matrix gelöst sind oder in Form von zu groben Ausscheidungen vorliegen. Beides liefert keinen Beitrag zur Festigkeitssteigerung bei Einsatztemperatur. Der ODS- und der RE-Effekt lassen sich somit nur bei P/M Legierungen durch Zugabe oxidischer Dispersoide abbilden.

In den vergangenen Jahren gelangten dünnwandige Interkonnektorkomponenten aufgrund ihrer geringeren Masse mit Wandstärken von bis zu 0,5mm durch die Entwicklung sog. SOFC-APUs (auxiliary power units) für mobile Anwendungen vermehrt ins Zentrum des Interesses. Neben sehr guter Korrosionsbeständigkeit kommt nun als weiteres Einsatzkriterium der Kriechbeständigkeit, zur Gewährleistung hoher Formstabilität, eine besondere Bedeutung zu.



## **2 Zielstellung**

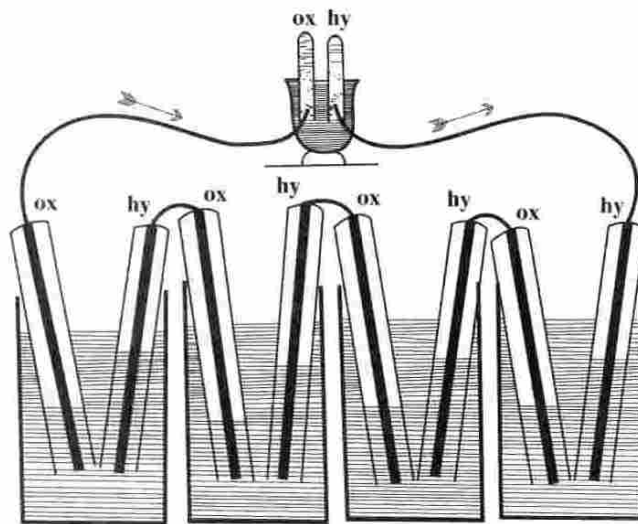
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Funktionalität der von Plansee SE entwickelten, pulvermetallurgisch hergestellten, ODS-Fe26Cr Legierung ITM [7] als Interkonnektorfolie bis 0,5mm Dicke zu überprüfen und mit dem Stand der Technik zu vergleichen. Die dazu notwendigen Untersuchungen sollen sich am Anforderungsprofil einer APU-Interkonnektorfolie orientieren. Es gilt zu klären, welche Auswirkungen eine deutliche Verringerung der Mn-Dotierung hat. Insbesondere ist der Einfluss von Mn auf die Korrosionsbeständigkeit in Anoden- und Kathodengasen sowie seine Wirkung auf den flächenspezifischen Widerstand zu beschreiben und, soweit möglich, zu quantifizieren. Des Weiteren soll der Einfluss von  $Y_2O_3$ -Dispersoiden mit der Verarbeitung von ITM in Bezug gebracht werden, und es soll verifiziert werden, ob Auswirkungen auf das Kriechverhalten bestehen.

### 3 Grundlagen

#### 3.1 Brennstoffzellen

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, welche die chemische Reaktionsenergie eines Brennstoffes ohne Verbrennungsprozess direkt in elektrische Energie umsetzt. Das Funktionsprinzip ähnelt dem einer Batterie, mit dem Unterschied, dass die chemische Energie nicht im Elektrolyten gespeichert und nach einer bestimmten Zeit aufgebraucht ist, sondern kontinuierlich von außen zugeführt werden muss. Die Brennstoffzelle ist somit ein Energiewandler und kein Energiespeicher.

Die Entwicklung der Brennstoffzelle geht auf Sir William Robert Grove zurück, der 1842 das Prinzip einer galvanischen Gasbatterie mit Schwefelsäure als Elektrolyt erstmals veröffentlichte [8] (Bild 3.1).



**Bild 3.1:** Originalzeichnung der ersten Brennstoffzelle, der Gasbatterie von W.R. Grove [8].

Kernstück jeder Brennstoffzelle ist ein Elektrolyt mit möglichst geringer elektronischer und möglichst guter ionischer Leitfähigkeit. Ihn kontaktieren Elektroden, wobei auf der Kathodenseite Luft und auf der Anodenseite Brenngas zugeführt wird. Beim Betrieb der Brennstoffzelle werden an der einen Elektrode durch eine chemische Reaktion Ionen gebildet, die sich aufgrund der Partialdruckdifferenz zwischen den beiden Gasräumen durch den Elektrolyten bewegen. An der anderen Elektrode geben sie in einer weiteren chemischen Reaktion ihre Ladung wieder ab. Als Folge entsteht eine elektrische Spannung, die einen externen Stromkreis antreiben kann. Die genauen Reaktionsabfolgen werden im Kapitel 3.2 anhand der Prozesse bei der SOFC beschrieben.

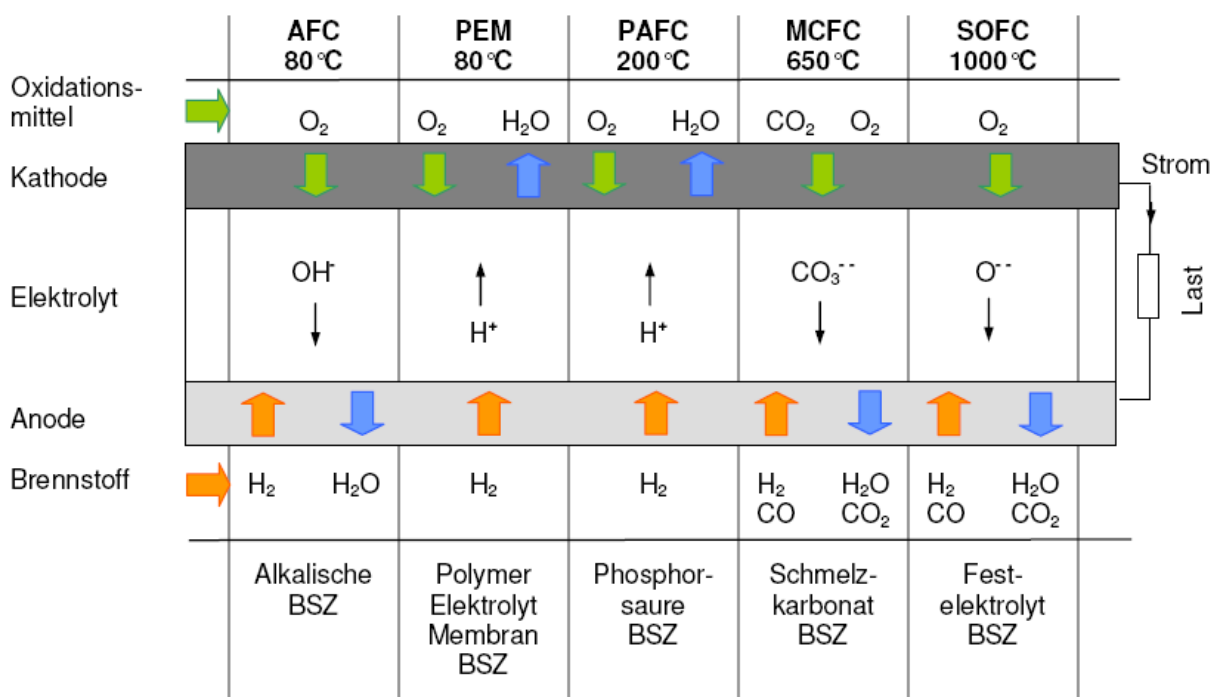
Die entscheidenden Vorteile von Brennstoffzellen gegenüber konventionellen Aggregaten zur Stromerzeugung (z.B. Gasturbine) sind der deutlich höhere elektrische Wirkungsgrad, geringere Schadstoffemissionen und der geräuscharme Betrieb.

Wird bei konventionellen Aggregaten die chemische Energie zunächst in thermische Energie, dann in mechanische Energie, und erst in einem dritten Schritt in elektrische Energie gewandelt, so erfolgt bei der Brennstoffzelle die Wandlung direkt von chemischer in elektrische Energie. Thermische Verluste durch einen Verbrennungsprozess entfallen in einer Brennstoffzelle ebenso wie beispielsweise Reibungsverluste durch den Antrieb von Generatoren.

### 3.1.1 Typen von Brennstoffzellen

Es sind heute 5 Typen von Brennstoffzellen bekannt. Sie unterscheiden sich vor allem in der Höhe der Betriebstemperatur, in der Art des Elektrolytmaterials sowie im einsetzbaren Brennstoff.

Nachfolgend werden die Brennstoffzellentypen kurz beschrieben. Ihre spezifischen, vereinfachten Funktionsweisen sind in Bild 3.2 skizziert. Eine allgemeine Einführung in Brennstoffzellen befindet sich in [9].



**Bild 3.2:** Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellentypen. Die Pfeile charakterisieren die Transporthichtung.

#### Alkalische Brennstoffzelle (AFC)

Bei der alkalischen Brennstoffzelle ist es notwendig hochreine Brennstoffe einzusetzen, zumal der für Hydroxylionen (OH<sup>-</sup>) leitende Elektrolyt, Kalilauge (KOH), leicht mit CO<sub>2</sub> zu Karbonaten reagieren kann. Die AFC ist daher sehr teuer und kommt nur in der Raumfahrt (z.B. Apollo-Mission) zur Anwendung [9].

*Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)*

In der PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) wird Phosphorsäure als Elektrolyt verwendet. Der elektrische Systemwirkungsgrad ist mit etwa 40% eher niedrig. Brennstoffzellen dieses Typs wurden von Firmen wie ONSI oder United Technologies hergestellt.

*Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC)*

Der Elektrolyt der MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) besteht aus einer Karbonatschmelze, einem Eutektikum aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Bei einer Betriebstemperatur von  $650^\circ\text{C}$  wirkt diese Schmelze hochkorrosiv auf übrige Bauteile, was zur Verringerung der Lebensdauer führt. Hohe elektrische Wirkungsgrade von über 50% machen die MCFC jedoch insbesondere für Blockheizkraftwerke mit Leistungen von jenseits 1MW interessant.

*Polymermembran-Brennstoffzelle (PEMFC)*

Die PEM (Proton-Exchange-Membran Fuel Cell) besteht aus edelmetallhaltigen Elektroden und einer protonenleitenden Kunststoffmembran, beispielsweise aus Nafion. Aufgrund ihrer niedrigen Einsatztemperatur von etwa  $80^\circ\text{C}$  bis  $180^\circ\text{C}$  und der Unempfindlichkeit gegenüber stoßartiger Belastungen erscheint die PEM ideal für den Einsatz in Kraftfahrzeugen. Es ist jedoch bei der PEM notwendig, reinen Wasserstoff als Brennstoff einzusetzen, zumal Kohlenmonoxid-Verunreinigungen zu Degradation der Membran führen.

*Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*

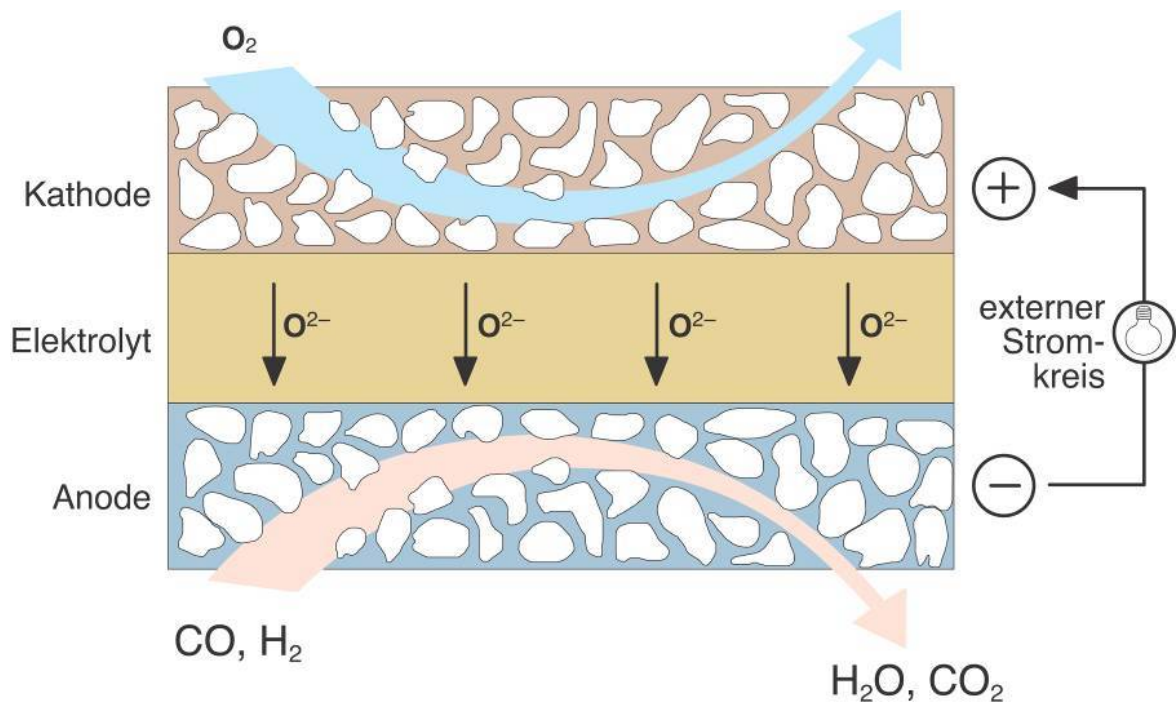
Der Elektrolyt der SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) besteht aus einer Oxidkeramik hoher Ionenleitfähigkeit und kann einen planaren oder tubularen Aufbau haben. Sie wird bei Temperaturen von etwa  $700\text{-}1.000^\circ\text{C}$  betrieben und kann neben Wasserstoff auch mit CO-haltigen Brennstoffen betrieben werden. Dadurch ist die SOFC sehr vielseitig einsetzbar, sodass ihr deshalb auch das größte Potenzial aller Brennstoffzellen für einen kommerziellen Durchbruch bescheinigt wird. Im folgenden Kapitel wird auf diesen Brennstoffzellentyp im Detail eingegangen.

**3.2 Die Oxidkeramische Brennstoffzelle SOFC**

Die oxidkeramische Brennstoffzelle SOFC zählt neben der Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle MCFC zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen. Sie wird als der effizienteste Energiewandler von Brennstoffen in Strom angesehen [10]. Aufgrund ihres Hochtemperaturbetriebes ermöglicht sie den Einsatz einer Vielzahl von Brennstoffen, auch von Erdgas oder Biogasen, die direkt in der Brennstoffzelle reformiert werden können. Zudem werden im Gegensatz zur PEMFC in einer SOFC keine teuren Edelmetalle zur Katalyse benötigt, und die hohe Betriebstemperatur beschleunigt die Reaktionskinetik der an den Grenzflächen zwischen Elektroden und Elektrolyt ablaufenden chemischen Reaktionen [11].

### 3.3 Funktionsweise

Bei der SOFC leitet der oxidkeramische Elektrolyt über, durch Dotierungen eingebrachte, Leerstellen Sauerstoffanionen und wirkt gleichzeitig isolierend für Elektronen (Bild 3.3). Er ist gasdicht, was einer hermetischen Abtrennung der Gasräume der elektronenleitenden, porösen Elektroden entspricht.



**Bild 3.3:** Funktionsprinzip einer SOFC,  $O_2$ -Ionen werden von der Kathode durch den Elektrolyten an die Anode transportiert.

Die Differenz des Sauerstoffpartialdrucks von Kathoden- (Luft) und Anodengas (Brenngas) stellt das chemische Potenzial dar, das für die in den Elektroden ablaufenden elektrochemischen Prozesse verantwortlich ist [12].

Durch die katalytische Aktivität an der Kathode zerfällt der Luftsauerstoff an der Grenzfläche Elektrolyt-Elektrode-Gasraum, der sog. Dreiphasengrenze, wie folgt:



Die Sauerstoffanionen werden durch den Elektrolyten an die Anodenseite transportiert. Dort wird in einer exothermen Reaktion, je nach verwendetem Brennstoff, ebenfalls an der Dreiphasengrenze Wasserstoff zu Wasser,



aber auch Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxidiert (Bild 3.3):



Zur Verbesserung der katalytischen Wirkung ist es notwendig, die Dreiphasengrenzen möglichst großflächig zu gestalten, was einerseits durch eine sehr feine Porosität beider Elektroden erreicht werden kann. Andererseits wird den Elektroden Elektrolytmaterial beigemischt oder es werden Mischleiter (elektronen- sowie ionenleitend) verwendet, um die katalytisch aktive Dreiphasengrenze in die Elektroden hinein zu erweitern.

Durch die Sauerstoffanionenwanderung von der Kathoden- auf die Anodenseite kommt es zu einer Ladungsdifferenz. Durch das Verbinden beider Seiten über einen äußeren Stromkreis kann ein Gleichstrom abgegriffen bzw. ein Verbraucher angetrieben werden.

Wird eine Brennstoffzelle mit reinem Wasserstoff betrieben, bildet sich ausschließlich Wasser als Reaktionsprodukt. Werden hingegen Kohlenwasserstoffreformaten eingesetzt, entsteht auch Kohlendioxid. Der Ausstoß von Kohlendioxid kann somit bei der SOFC nicht gänzlich vermieden werden. Es werden jedoch merklich geringere Mengen an Kohlendioxid verglichen mit einem konventionellen Stromgenerator, der über einen Verbrennungsmotor angetrieben wird, emittiert.

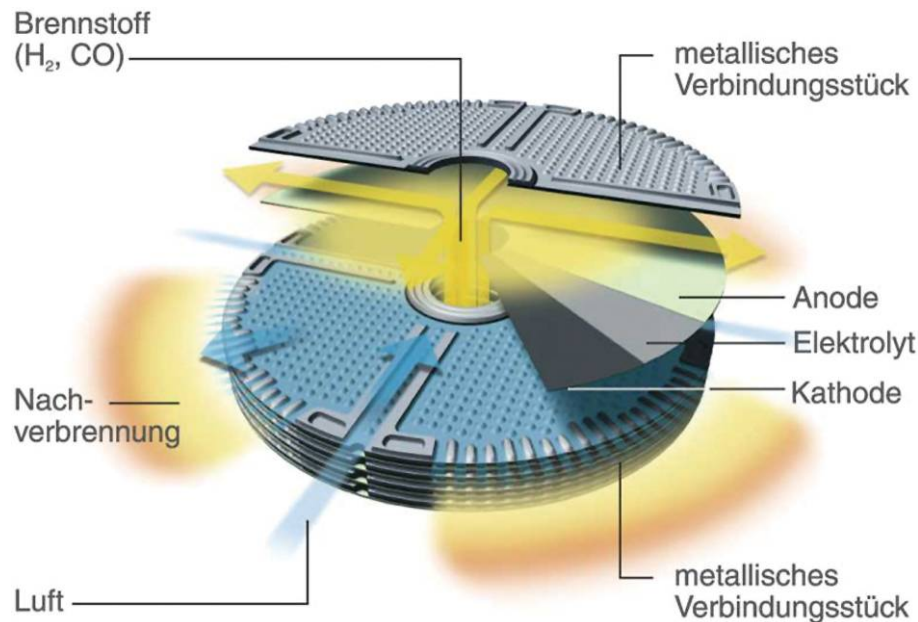
Dies impliziert, dass die PEMFC mit ihrem reinen Wasserstoffbetrieb gegenüber der SOFC die umwelttechnisch sauberere Alternative wäre. Da jedoch Wasserstoff heute am wirtschaftlichsten über das sog. Steam-Reforming, das Verbrennen von Erdgas mit Wasserdampf, hergestellt wird, ist die Kohlendioxidbilanz einer SOFC, die mit Kohlenwasserstoffen betrieben wird, aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades immer noch „sauber“ als die einer Brennstoffzelle, die mit reinem Wasserstoff betrieben wird.

### 3.3.1 Aufbau

Es werden hauptsächlich zwei Varianten verfolgt; der tubulare oder röhrenförmige und der planare Aufbau. Bei beiden Anordnungen werden die einzelnen Zellen zur Erreichung einer höheren Spannung und somit einer höheren Systemleistung seriell geschaltet und der Strom wird an den Enden abgegriffen. Der Kontakt zwischen den einzelnen Zellen wird durch Interkonnektoren hergestellt. Bei der tubularen SOFC werden die Zellen nebeneinander in einem SOFC-Bündel, bei der planaren übereinander in einem SOFC-Stapel (engl. Stack) angeordnet.

Bei tubularer Anordnung können sehr hohe Systemwirkungsgrade von über 50% erreicht werden. Ein wesentliches Hindernis für die Kommerzialisierung sind jedoch die hohen Material- und Herstellungskosten des vollkeramischen Aufbaus sowie die geringen Leistungsdichten und hohen ohmschen Verluste, die auf lange laterale Transportwege der Elektronen durch die Zelle zurückzuführen sind.

Beim planaren Konzept (Bild 3.4) sind wesentlich höhere Leistungsdichten möglich. Die ohmschen Verluste sind verglichen zum tubularen Konzept gering und die Transportwege der Elektronen normal zur Zellebene, hin zum Interkonnektor, kurz. Zudem hat dieses Konzept deutlich größeres Einsparungspotenzial gegenüber der tubularen SOFC: Einerseits durch die Nutzung großtechnischer Herstellungsprozesse der Zellmaterialien wie z.B. Siebdruck oder Foliengießen, andererseits durch die Verwendung günstigerer Materialien, die zudem niedrigere Betriebstemperaturen erlauben.



**Bild 3.4:** Aufbau einer planaren SOFC; der Brennstoff wird auf der Anodenseite, die Luft auf der Kathodenseite zugeführt; die (hier) metallischen Verbindungsstücke oder Interkonnektoren stellen den Kontakt zwischen den Zellen her; es handelt sich um einen 5-Zellen Stack [13].

Die bei weitem größere Anzahl an Forschungsaktivitäten fokussieren sich auf die Entwicklung des planaren Konzepts. Firmen wie STAXERA (D), Hexis (CH) oder Topsoe Fuel Cells (Dk) und Forschungseinrichtungen wie IKTS Fraunhofer oder FZ-Jülich (D), EMPA (CH) oder Risø (Dk) gehören zu den bedeutendsten Vertretern in Europa.

Alle Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit beziehen sich ausschließlich auf das planare SOFC-Konzept. Genauere Unterscheidungen in anodengetragene, elektrolytgetragene oder metallsubstratgetragene planare SOFCs werden hier nicht vorgenommen, da sie keine Relevanz in Bezug auf die Aussagekraft dieser Arbeit haben. Entsprechende weiterführende Literatur findet sich beispielsweise in [10].

### 3.3.2 Anwendungen (stationär / mobil)

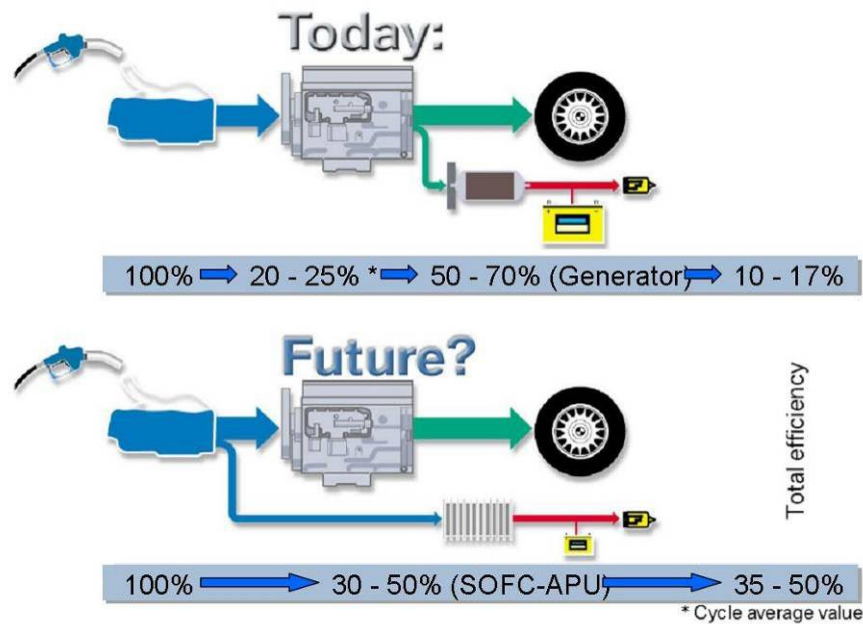
Durch den höheren elektrischen Wirkungsgrad gegenüber Verbrennungsmaschinen eröffnet sich für die planare SOFC eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen [14]. Diese lassen sich beispielsweise durch ihre Leistungsgröße (von einigen 10W bis zu vielen MW-Anlagen [15]), aber auch durch ihren Einsatzort unterscheiden.

Bei der SOFC für stationäre Zwecke ist die kombinierte Nutzung von Elektrizität und Abwärme, die bei der elektrochemischen Reaktion entsteht, von zentraler Bedeutung. Verglichen mit klassischen, rein auf Verbrennungsprozessen basierenden Blockheizkraftwerken kann durch den Einsatz von SOFC-Modulen der Gesamtwirkungsgrad von 80% bis etwa 90% [16] auf über 95% gesteigert werden. Im CHP-Markt (combined heat and power) arbeitet beispielsweise die Hexis AG in der Schweiz, fokussiert auf 1kW Systeme für Einfamilienhäuser. Der erzeugte Strom stellt die elektrische Basisversorgung dar, wobei gleichzeitig die Abwärme der SOFC zur Warmwasseraufbereitung genutzt wird.

Unter anderem sind SOFCs auch für den Ersatz von konventionellen Stromgeneratoren in abgelegenen, nicht über das Stromnetz versorgten Gebieten vorgesehen. In fernerer Zukunft ist sogar angedacht, zusehends von einer zentralen auf eine dezentrale, auf Brennstoffzellen basierende, Stromversorgung umzurüsten, um einerseits eine stabile Versorgung zu gewährleisten, andererseits Leitungsverluste weitgehend zu reduzieren. Entwicklungsziele für stationäre Anwendungen sind Lebensdauern von über 40.000 Stunden.

Neben den stationären haben in den vergangenen Jahren auch vermehrt mobile Anwendungen an Bedeutung gewonnen; insbesondere die Entwicklung von APUs zur zusätzlichen Bordnetzversorgung in LKWs oder auch PKWs der Luxusklasse. Durch zahlreiche Komfort- und Sicherheitsfunktionen stieg der Bedarf an elektrischer Energie in den vergangenen Jahren deutlich an. Beheizte Heckscheiben, serienmäßige Klimaanlage, elektrisch verstellbare und beheizbare Sitze, ABS, elektronische Steuerung von Motor und Getriebe, Bordcomputer und Navigationssysteme sorgten dafür, dass der Bedarf an elektrischer Energie seit den 1980er Jahren von 1kW auf bis zu 5kW in der aktuellen BMW 7er Reihe angestiegen ist [17]. Bild 3.5 verdeutlicht, dass die konventionelle Bordstromversorgung über die Lichtmaschine eine höchst unwirtschaftliche Umsetzung des Brennstoffs in elektrische Energie ist. Durch den Einsatz einer mobilen SOFC als APU lässt sich eine Wirkungsgradsteigerung von 10-17% auf 35-50% realisieren. Die damit verknüpfte Verminderung an Treibstoffverbrauch und Schadstoffemissionen stellt die Triebkraft für die Industrialisierung dieses Konzeptes dar.





**Bild 3.5:** Vergleich der Wirkungsgrade einer Einheit aus Generator (Lichtmaschine) und Batterie (oberes Bild) und einer SOFC-APU [17].

Entwicklungsziele für mobile Anwendungen sind Lebensdauern von 5.000-10.000 Stunden, was der maximalen kumulierten Betriebsdauer eines Kraftwagens entspricht.

### 3.4 Elektrolyt

Der Elektrolyt ist die zentrale Komponente in einer SOFC und hat eine Vielzahl technischer Anforderungen zu erfüllen. Zur Gewährleistung hoher Leistungsfähigkeit sollte der Elektrolyt bei Betriebstemperatur einen vernachlässigbaren Widerstand für Sauerstoffionen aufweisen. Gleichzeitig muss die elektrische Leitfähigkeit gering sein, da sonst parasitäre Kurzschlussströme die Zelleistung verringern [12]. Er muss weiters sowohl in reduzierenden als auch in oxidierenden Atmosphären chemisch inert sein und darf beim Aufheizen keine Phasenumwandlungen durchlaufen. Insbesondere in der planaren SOFC muss er gegenüber den übrigen Zellkomponenten einen angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE) haben. Zudem muss der Elektrolyt komplett gasdicht sein, da es sonst bei der Durchmischung der Gasatmosphären zur Verminderung der thermodynamischen Triebkraft kommt.

Dotiertes Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ), von W. Nernst in den 1890er Jahren entwickelt [10], ist nach wie vor das am häufigsten eingesetzte Elektrolytmaterial, weil es den besten Kompromiss aller Anforderungen darstellt. Es werden insbesondere Zugaben mit  $\text{Y}^{3+}$  (YSZ – Ytrium stabilisiertes Zirkonoxid) oder mit  $\text{Sc}^{3+}$  (SSZ – Scandium stabilisiertes Zirkonoxid) eingesetzt.

Diese Dotierungen führen zu einer Stabilisierung der kubischen Kristallstruktur und erhöhen die Sauerstofffehlstellenkonzentration, die eine Verbesserung des Sauerstoffionentransportes zur Folge hat [17].

Je nach Höhe der Einsatztemperatur und Art bzw. Menge der Dotierung können maximale Elektrolytschichtstärken festgelegt werden, bei der noch akzeptable Leistungsdichten erreicht werden können. Bei 10 molarem YSZ und 800°C sind dies beispielsweise Schichtstärken von 30µm. Dünnere Elektrolyte mit hohen Dotierungen verbessern die Performance, jedoch verringert sich die mechanische Belastbarkeit. Thermische Spannungen können so zu Zellbruch führen.

### 3.5 Kathode

Aufgabe der Kathode ist die elektrochemische Reduktion von molekularem Sauerstoff, was Materialien hoher katalytischer Aktivität bedarf. Sie muss einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie der Elektrolyt haben und chemisch gegenüber angrenzenden Zellmaterialien stabil sein, sodass es zu keinen unerwünschten Reaktionen kommen kann. Die Kathode weist eine hohe Porosität und eine gute elektrische Leitfähigkeit auf, um einerseits Luft, andererseits Elektronen zum elektrochemisch aktiven Bereich der Dreiphasengrenze zu transportieren.

Heutzutage werden vorwiegend Oxidkeramiken perowskitischer Kristallstruktur  $\text{ABO}_3$  eingesetzt, wobei der A-Platz meist von Lanthaniden oder Erdalkalimetallen besetzt ist, die mit Kationen niedrigerer Valenz, häufig  $\text{Sr}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$ , dotiert sind. Als B-Platz Elemente werden in der Regel Nebengruppenmetalle (Mn, Fe, Co) verwendet. Sehr häufig wird  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  (LSM) eingesetzt, das eine akzeptable elektrochemische Aktivität bei gleichzeitig sehr guter chemischer Stabilität aufweist.

### 3.6 Anode

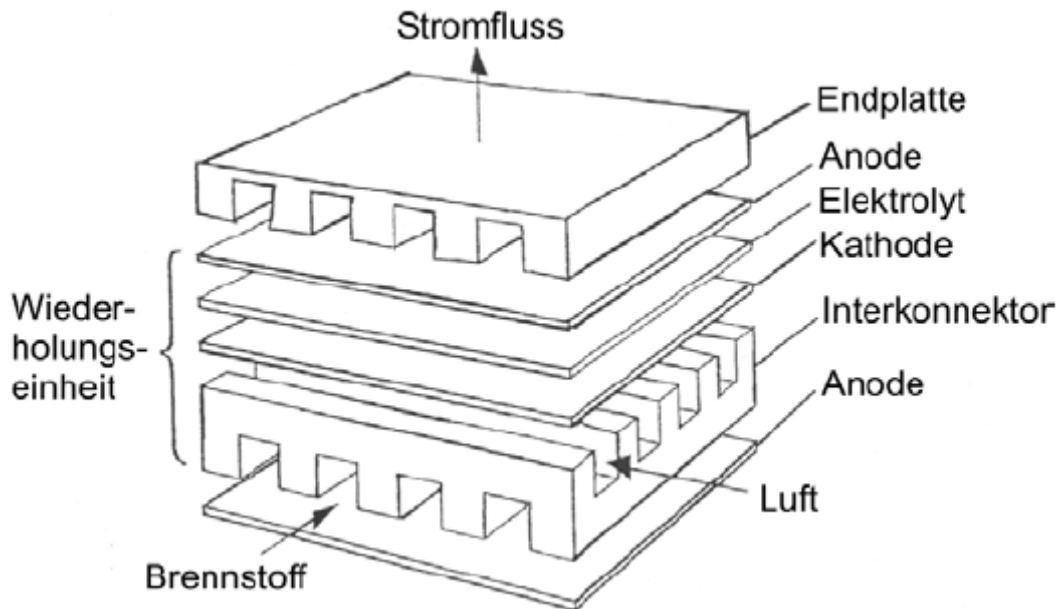
Gleich der Kathode muss die Anode auch hohe elektrische Leitfähigkeit mit guter katalytischer Aktivität vereinen [10]. Ebenso ist ein angepasster thermischer Ausdehnungskoeffizient, gute chemische Stabilität und ausreichende Porosität für den Gastransport hin zur Grenzfläche Elektrolyt/Brenngas vonnöten.

Zumeist wird ein Cermet aus Nickel und YSZ verwendet, wobei Nickel für die katalytischen und elektrochemischen Eigenschaften verantwortlich ist, während das YSZ die thermische Dehnung des Nickel absenkt und das Mikrogefüge gegenüber Nachsintern während der Anwendung stabilisiert. Bezogen auf die Langlebigkeit der SOFC ist jedoch die Oxidation von Nickel bei  $p\text{O}_2 < 10^{-10}$  bar, die bei Redoxzyklen bzw. bei systemischen Störungen der Brenngaszufuhr auftreten kann, von Nachteil. Die damit verknüpfte Volumenzunahme kann folglich zur Zerstörung der Anode führen [12].

### 3.7 Interkonnektor in einer planaren SOFC

#### 3.7.1 Funktion

Der Elektrolyt und die Elektroden stellen die aktiven Komponenten einer SOFC dar, an deren Grenzflächen es gemäß der Formeln 3.1.-3.3. zur Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen kommt, i.e. die Prozesse, die für die Stromerzeugung verantwortlich sind, ablaufen.



**Bild 3.6:** Skizze der obersten Wiederholungseinheit in einer planaren SOFC; die Endplatte stellt den Abschluss des Stacks dar, an welcher der Strom abgegriffen wird [18].

Der Interkonnektor, auch als Bipolarplatte oder Stromsammelr bezeichnet, hat als passive Komponente keinen direkten Einfluss auf die Stromerzeugung. Ihm kommen folgende 4 zentrale Funktionen zu. Er stellt innerhalb eines planaren SOFC-Stacks den flächigen, elektrischen Kontakt der Kathode einer Zelle mit der Anode der Nachbarzelle her bzw. leitet den Strom in Form einer Interkonnektorendplatte aus dem Stack aus (1), sorgt für eine gleichmäßige Zufuhr des Brenngases an die Anode bzw. der Luft an die Kathode (Bild 3.6) (2) und trennt, gleich dem Elektrolyten, den Anoden- vom Kathodengasraum hermetisch gasdicht ab (3). Des Weiteren stellt der Interkonnektor die mechanische Stabilisierung für die zumeist sehr dünnen, oft nur einige 10µm dicken aktiven Zellkomponenten dar [19] (4).

#### 3.7.2 Allgemeines Anforderungsprofil

Um einen dauerhaften, gleichmäßigen Betrieb gewährleisten zu können, ist es notwendig, dass alle vier in Kapitel 3.7.1 genannten Funktionen über die gesamte Lebensdauer einer planaren SOFC keiner, oder nur einer geringen, Degradation unterworfen sind. Die dazu erforderlichen chemischen und thermophysikalischen Anforderungen wurden u.a. von Zhu et al. [11] im Detail beschrieben; sie können wie folgt zusammengefasst werden:

*Hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit des Bulkwerkstoffes*

Diese Eigenschaft ist bei voller Dichtigkeit der metallischen Interkonnektorkomponente in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Hohe Werte sind für die Funktion einer Brennstoffzelle erwünscht, da die Wärme, die auf der Kathodenseite generiert wird, so auf die Anodenseite übertragen werden kann. Bei gutem Wärmetransport kann der Brennstoff dementsprechend intern, i.e. direkt an der Anode, reformiert werden [11]. Weiters hat eine hohe Wärmeleitfähigkeit ausgeglichene Temperaturen über den Stackquerschnitt zur Folge. Die an der Anode ablaufenden Reaktionen 3.1. und 3.2. führen vom Anodengaseinlass zum -auslass, aufgrund der sich verändernden Gaszusammensetzung, zu unterschiedlicher Erwärmung. Sogenannte Hot-Spots lassen sich durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit ausgleichen, was zur Vergleichmäßigung der Reaktionskinetik führt.

Anteile von beispielsweise Cr oder auch Mo in Fe-Basis Legierungen erhöhen die Wärmeleitfähigkeit. In der Literatur werden typische Werte von 20 [10] bis 25W/mK [26] für FeCr-Interkonnektoren und für Cr-Basis 50W/mK [21] angegeben. Für metallische Interkonnektoren besteht über das Wiedemann-Franzsche Gesetz [22] ein direkter Zusammenhang von thermischer und elektrischer Leitfähigkeit. Letztere ist bei metallischen Interkonnektoren kein Kriterium, da sie um etwa vier Größenordnungen über dem für Interkonnektoren definierten Sollwert von 1S/cm [23] liegt.

Bei keramischen Interkonnektoren sind thermische und elektrische Leitfähigkeit gegenläufige Phänomene. Durch p-Dotierung wird die elektrische Leitfähigkeit deutlich verbessert, jedoch gleichzeitig die thermische Leitfähigkeit, die im Wesentlichen durch Gitterschwingungen (Phononen) hervorgerufen wird, vermindert. Generell erreichen keramische deutlich geringere Leitfähigkeiten als metallische Interkonnektoren. Die elektrische Leitfähigkeit ist insbesondere auf der Anodengasseite oft sehr gering [11].

*Thermische Ausdehnung*

Durch den für die Funktion einer planaren SOFC unabdingbaren flächigen Stoffkontakt, müssen die CTEs der einzelnen Zellkomponenten gut aufeinander abgestimmt sein, sodass thermische Spannungen, die zu Rissen oder gar Zellbrüchen führen können, während Startup und Shutdown eines Stacks minimiert werden können. Der CTE der Interkonnektoren muss möglichst genau dem Wert des Elektrolyten entsprechen, zumeist wird YSZ mit einem CTE von 10,5ppm/K (RT-1000°C) verwendet. Für das  $\Delta$ CTE gibt es keinen einheitlichen Wert – er ist abhängig vom Stackaufbau bzw. Stackdesign. Flexible Stackdichtungen bieten einen größeren Spielraum im  $\Delta$ CTE, die Verwendung von metallischen Interkonnektoren gegenüber keramischen ebenso.

*Chemische Stabilität bzw. Korrosionsbeständigkeit (im Anoden- und Kathodengas)*

Ein Interkonnektor muss bei Anwendungstemperatur in Anoden- und Kathodengasen stark unterschiedlicher  $pO_2$  bzw.  $pH_2O$  formstabil bleiben. Bei metallischen Interkonnektoren geringer Restporosität kann es im Bulk, je nach Atmosphäre, zur Bildung unterschiedlicher Reaktionsprodukte, wie beispielsweise Oxide oder Nitride, kommen, die Verwerfungen verursachen können. Es dürfen weder Phasenumwandlungen noch chemische Reaktionen mit den Elektrodenmaterialien während des Betriebs stattfinden.

Zentral für die Qualität metallischer Interkonnektoren ist die Bildung dünner, dichter und gut auf dem Substrat haftender Oxidschichten in beiden Atmosphären. Abplatzungen haben zur Folge, dass an diesen Stellen keine Elektronen übertragen werden können. Die Verringerung der realen Kontaktflächen zwischen Zelle und Interkonnektor wirkt sich unmittelbar auf die Leistung des Stacks aus [24].

Im Fall von oxidkeramischen Interkonnektoren kann es in reduzierenden Atmosphären durch Ausbau von Sauerstoffanionen zur Kationenreduktion kommen. Bausinger [25] beschreibt das Phänomen der Quellung, einer Volumenvergrößerung im Anodengas, wobei sich z.B.  $Cr^{4+}$  zu  $Cr^{3+}$  umwandelt, welches einen deutlich größeren Ionenradius hat. Dieser Effekt führt auch zu einem abrupten Abfall der elektrischen Leitfähigkeit [11].

*Leitfähigkeit der Oxidschichten (bei metallischen Interkonnektoren)*

Wie in Kapitel 3.7.1 beschrieben werden die Elektronen durch den Interkonnektor von Zelle zu Zelle geleitet. Um diesem Stromfluss einen möglichst geringen Widerstand zu bieten, muss der Interkonnektor neben einer guten Flächenkontaktierung der Zelle auch während des Betriebs Oxidschichten sehr hoher Leitfähigkeit ausbilden. Hohe Oxidationsbeständigkeit alleine ist dabei nicht ausreichend. Die Oxide müssen nicht nur sehr dünn, sondern auch von hoher spezifischer Leitfähigkeit sein. Diese Anforderung ist für die Legierungsentwicklung von maßgeblicher Bedeutung, um welche die anderen Aspekte herum aufgebaut werden müssen.

Für keramische Interkonnektoren entfällt diese Betrachtung, da diese bereits in oxidischer Form vorliegen.

*Geringe kathodenseitige Chromabdampfung (Kathodenvergiftung)*

Bei der Verwendung von Cr-Basis oder Fe-Basis Interkonnektorlegierungen mit Cr-Gehalten von mindestens 16 Masse% [26] kommt es zur Bildung einer  $Cr_2O_3$ -Deckschicht. Trotz geringer Dampfdrücke über dem  $Cr_2O_3$  kann bereits bei Temperaturen von  $800^\circ C$  ausreichend Cr(VI)-Oxidspezies ausdampfen [27, 28] welche an der Dreiphasengrenze von Kathode/Elektrolyt/Gas reduziert wird und die katalytische Fläche zur Sauerstoffreduktion verringert [29]. Zelldegradation und, damit verknüpft, Leistungsverlust sind die Folge. Durch

Dotieren mit Mn bilden sich kathodenseitig  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinelle über der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht (Duplexaufbau). Die Chromverdampfung kann so jedoch nur um bis zu 75% vermindert werden [30]. Um eine ausreichende Chromrückhaltung zu gewährleisten, müssen zusätzlich kathodenseitig Schutzschichten aus Perowskiten oder Spinellen aufgebracht werden. Sie können nach [31] die Chromabdampfung bei 800°C bis zu einem Faktor 40 vermindern. Natürlich gewachsene Deckschichten liefern hingegen in keinem Fall ausreichenden Schutz gegenüber Chromabdampfung aus metallischen Interkonnektoren [32].

#### *Mechanische Stabilität bzw. Kriechbeständigkeit*

Interkonnektoren stellen das geometrische Grundgerüst innerhalb eines planaren SOFC-Stacks dar. Durch sie muss daher eine ausreichende mechanische Stabilität sichergestellt werden [11], sodass es bei Anwendungstemperatur nicht durch allfällige Kriechprozesse zum Zellbruch kommt. Bereits in den 1990er Jahren wurde diese Eigenschaft durch Greiner et al. [21] als bedeutsames Merkmal für Interkonnektoren in planaren SOFCs bezeichnet. Interkonnektoren wurden damals aus Plattenhalbzeug in einer Stärke von 1,5-15mm geätzt [33]. Durch zunehmenden Fokus auf mobile Anwendungen wie APUs (siehe Kapitel 3.3.2), in denen Stacks geringer Masse gefordert sind, gelangten Interkonnektorwerkstoffe mit Stärken <1mm in den Fokus, die, neben Erfüllung der oben genannten Anforderungen, auch eine deutlich verbesserte Hochtemperaturfestigkeit [34, 35, 36] bzw. Kriechbeständigkeit [37] aufweisen müssen.

### **3.7.3 Keramische Interkonnektoren**

Als in den 1980er Jahre vermehrt Forschungsaktivitäten im Bereich SOFC aufgenommen wurden, galt anfänglich der Fokus vollkeramischen, elektrolytgetragenen SOFCs, die bei Temperaturen um 1000°C betrieben wurden. Als Interkonnektor setzte man Lathanchromit, ( $\text{LaCrO}_3$ ) ein, das, je nach Dotierung und Gasatmosphäre, eine elektrische Leitfähigkeit von bis zu 35 S/cm [38] hat. Die hohe Sprödigkeit [3], hohen Herstellungskosten, rel. geringe elektrische Leitfähigkeit, Gaspermeabilität aufgrund von Restporosität und Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Gasatmosphäre [38] führten jedoch dazu, dass von 1990 an in planaren SOFCs auf die Entwicklung metallischer Interkonnektoren gesetzt wurde [38, 39].

### **3.7.4 Metallische Interkonnektoren**

Aufgrund deutlich einfacherer Verarbeitung, die beispielsweise durch spanende Bearbeitung, Walzen oder durch die Anwendung von Standardschweiß- oder Lötprozessen bei metallischen Interkonnektorlegierungen möglich ist, haben metallische gegenüber keramischen Interkonnektoren in einem Massenfertigungsprozess ein bei weitem höheres Kosteneinsparungspotenzial [19].

Im Gegenzug wurde jedoch angenommen, dass metallische Legierungen in Anoden- und Kathodengasen unterschiedlicher  $pO_2$ - bzw.  $H_2O$ -Gehalte stark korrodieren, sich im Betrieb verwölben [19] und so zum Bruch der Zellenwerkstoffe führen. Zudem können sich leicht abplatzende oder schlecht leitfähige Oxidschichten bilden, die zu einer Leistungsdegradation der SOFC führen. Auch wurde ursprünglich davon ausgegangen, dass die zu erwartenden hohen CTEs metallischer Werkstoffe für eine Anwendung als Interkonnektor ein Problem darstellen [38].

#### *Chrom-Basis-Legierungen:*

Cr-Basis Legierungen wurden ursprünglich als Ersatz für keramische Interkonnektoren in elektrolytgetragenen, planaren SOFCs entwickelt [11] und kommen bei etwa 850-1000°C zur Anwendung. Mitte der 1990er Jahre patentierte Plansee [40] die mechanisch legierte, oxiddispersionsverstärkte  $CrFe_5Y_2O_3$ -Legierung Ducrolloy. Sie zeichnet sich durch sehr gute Korrosionsbeständigkeit in Anoden- und Kathodengasen und hohe mechanische Festigkeit aufgrund von  $Y_2O_3$ -Zugaben aus [21]. Weiters hat sie einen CTE, der dem YSZ-Elektrolyten über ein breites Temperaturfeld sehr gut angepasst ist [33].

Eine leicht abgewandelte Form des ursprünglichen Ducrolloy wird heute von Plansee über Net-Shape Pressen und Sintern bereits im industriellen Maßstab hergestellt [20].

#### *Nickel-Basis-Legierung:*

In den vergangenen Jahren wurden auch Ni-Basis Legierungen für die Anwendung als Interkonnektor evaluiert. Legierungen wie Haynes 230 [41] oder Haynes 242 [42] bilden durch Zugaben von Cr und Mn ähnliche Oxidschichten wie Fe-Basis Legierungen aus, die jedoch einer langsameren Bildungskinetik folgen [42]. Der augenfällige Nachteil für eine Anwendung als Interkonnektor ist der deutlich erhöhte CTE. Die mechanischen Spannungen, die so über das thermische Zyklieren entstehen können, würden ein spezielles Zelldesign erfordern [19]; Zhu et al. [11] sehen aus diesem Grund nur die Möglichkeit der Anwendung als Dünnschicht von 0,1mm. Zulegieren großer Mengen an Mo wie beim Haynes 242 kann zwar den CTE auf das Niveau eines ferritischen Materials senken, jedoch entstehen so unverhältnismäßig hohe Kosten.

#### *Eisen-Chrom-Legierung:*

Erst durch das Verwenden dünnerer Elektrolyten und, damit verknüpft, das Absenken der Betriebstemperatur auf etwa 700-850°C, wurde es möglich, ferritische Fe-Basis Legierungen für den Einsatz als Interkonnektoren zu screenen. Zugaben von mindestens 17% Cr sind notwendig, um sowohl eine reine, vergleichsweise gut leitfähige  $Cr_2O_3$ -Schicht zu bilden, als auch die krr-Kristallstruktur über das gesamte Temperaturspektrum zu stabilisieren [43]. Je höher der Cr-Gehalt ist, desto geringer wird der CTE.

Zulegieren einiger Prozent Al führt zwar zu sehr dünnen und dicht aufwachsenden Oxidschichten, jedoch sind diese von sehr geringer elektrischer Leitfähigkeit [44]. Zugaben von reaktiven Elementen wie Ti und/oder Mn von etwa 0,1-0,8 Masse% können die Oxidbildung verstärken [11, 42]. Mn führt zur Bildung von  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell, der auf einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Deckschicht aufwächst [45, 46]. Ein  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell ist thermodynamisch stabil, vermindert die Chromabdampfung auf der Kathodenseite um bis zu 75% [30, 32, 47] und kann die elektrische Leitfähigkeit der Oxidschicht verbessern [42, 46, 48, 49, 50]. Die Leitfähigkeit ist jedoch von der genauen Zusammensetzung des  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinells abhängig [51] (Kapitel 5.2).

Zugaben von Reaktivelementen wie Zr, Y, La oder Ce können das Schichtwachstum verlangsamen, die Wachstumsmechanismen verändern und die Bildung sehr dichter, gut haftender Schichten ermöglichen (Kapitel 3.8.4).

### 3.8 Hochtemperaturkorrosion

Hochtemperaturkorrosion ist ein chemischer Vorgang, der zur Schädigung von Werkstoffen führen kann, wobei es bei hohen Temperaturen zu Reaktionen mit dem Umgebungsmedium kommt. Metalle und Legierungen sind in korrosiven Medien in der Regel thermodynamisch nicht stabil. Es kommt, abhängig vom jeweiligen Umgebungsmedium und dessen Zusammensetzung, zur Bildung von Reaktionsprodukten wie Oxiden, Sulfiden, Karbiden, Nitriden, etc. Die Hochtemperaturoxidation ist somit ein Spezialfall der Hochtemperaturkorrosion. Sie ist von fundamentaler Bedeutung für das Funktionieren einer SOFC.

Zumal die Bildung von Oxidschichten häufig unvermeidbar ist, muss diese

- dicht sein,
- gut haften und
- langsam wachsen,

sodass das Substrat gegenüber weiteren korrosiven Angriffen bestmöglich geschützt ist.

Für den Ablauf aller chemischen Reaktionen sind dabei zwei voneinander strikt zu trennende Aspekte von zentraler Bedeutung:

- 1) Die Thermodynamik: Sie bestimmt, ob eine Reaktion unter spezifischen Bedingungen, festgelegt durch Parameter wie z.B. Druck und Temperatur, ablaufen kann.
- 2) Die Kinetik: Sie beschreibt, wie schnell diese Reaktion vonstatten geht.



### 3.8.1 Thermodynamische Betrachtungen

Die Tatsache, ob chemische Reaktionen ablaufen können, wird vom 2. Hauptsatz der Thermodynamik beschrieben. In den meisten Fällen sind Temperatur und Druck während der Hochtemperaturauslagerung konstant, sodass der 2. Hauptsatz über die Freie Enthalpie wie folgt vereinfacht dargestellt werden kann [26]:

$$G' = H' - TS', \quad (3.4)$$

wobei  $H'$  die Enthalpie und  $S'$  die Entropie im System darstellt.

Unter diesen Bedingungen hat nun die Änderung der Freien Enthalpie für den Ablauf der chemischen Reaktion folgende Bedeutungen:

$\Delta G' < 0$ .....spontaner Ablauf der Reaktion,

$\Delta G' = 0$ .....Gleichgewicht,

$\Delta G' > 0$ .....Ablauf der Reaktion thermodynamisch unmöglich.

Die Reaktion eines Metalls mit Sauerstoff erfolgt nach der Gleichung:



Die Freien Enthalpie  $\Delta G'$  definiert sich über

$$\Delta G' = \Delta G^0 + RT \ln K, \quad (3.6)$$

wobei sich im Gleichgewichtszustand  $\Delta G' = 0$ , die Formel 3.6 zu

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3.7)$$

reduziert. Die Gleichgewichtskonstante  $K$  lässt sich nach dem Massenwirkungsgesetz ermitteln:

$$K = \frac{a_{M_x O_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} a_{O_2}}. \quad (3.8)$$

$\Delta G^0$  stellt die Änderung der Freien Enthalpie unter Standardbedingungen dar.  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $K$  die Gleichgewichtskonstante, welche sich aus den Aktivitäten  $a_i$  des Metalls bzw. des Metalloxids und dem Sauerstoff errechnet.

Die Aktivität für eine an der Reaktion beteiligte Spezies kann wie folgt definiert werden:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}, \quad (3.9)$$

wobei  $p_i$  entweder der Dampfdruck über einem Feststoff  $i$  oder der Partialdruck einer gasförmigen Spezies  $i$  sein kann.  $p_i^0$  ist der korrespondierende Wert bezogen auf Standardbedingungen. In Approximation eines idealen Gasverhaltens kann  $a_{O_2}$  mit  $p_{O_2}$  gleichgesetzt werden und

$$K = \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} p_{O_2}} \quad (3.10)$$

hat Gültigkeit.

Wenn die Aktivitäten von Metall und Oxid  $a_i=1$  sind, dann lassen sich die Formeln 3.7 und 3.10 in

$$p_{O_2} = \frac{1}{K} = \exp \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (3.11)$$

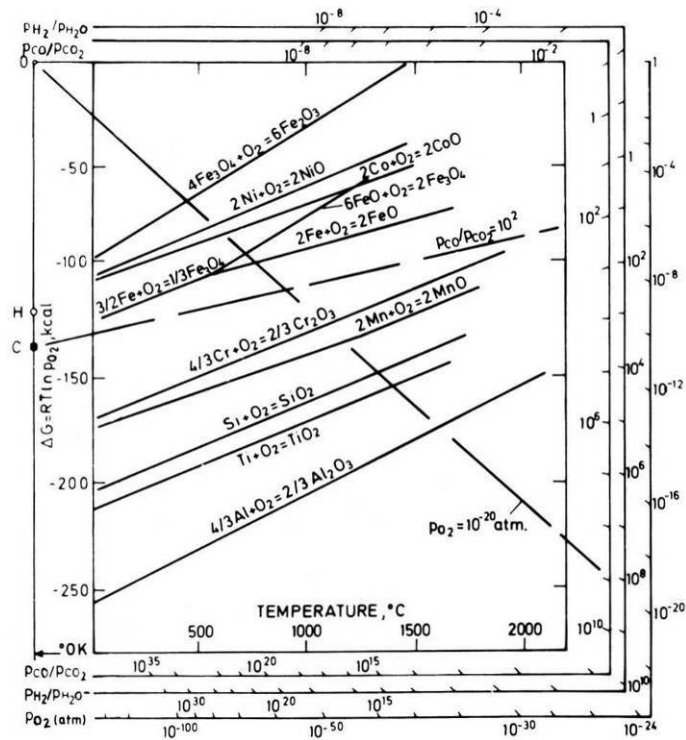
überführen. Für eine definierte Temperatur lässt sich, bezogen auf Standardbedingungen, somit ein Sauerstoffpartialdruck definieren, bei dem Oxid und Metall im thermodynamischen Gleichgewicht stehen.

In den üblichen Ofengasatmosphären haben in der Regel Gasgemische einen Anteil am Betrag des Sauerstoffpartialdrucks. Für die SOFC gilt dies, bezogen auf Anodengasgemische, vor allem für die Verhältnisse von  $H_2O/H_2$  bzw.  $CO_2/CO$ . Der  $p_{O_2}$  lässt sich wie folgt definieren:

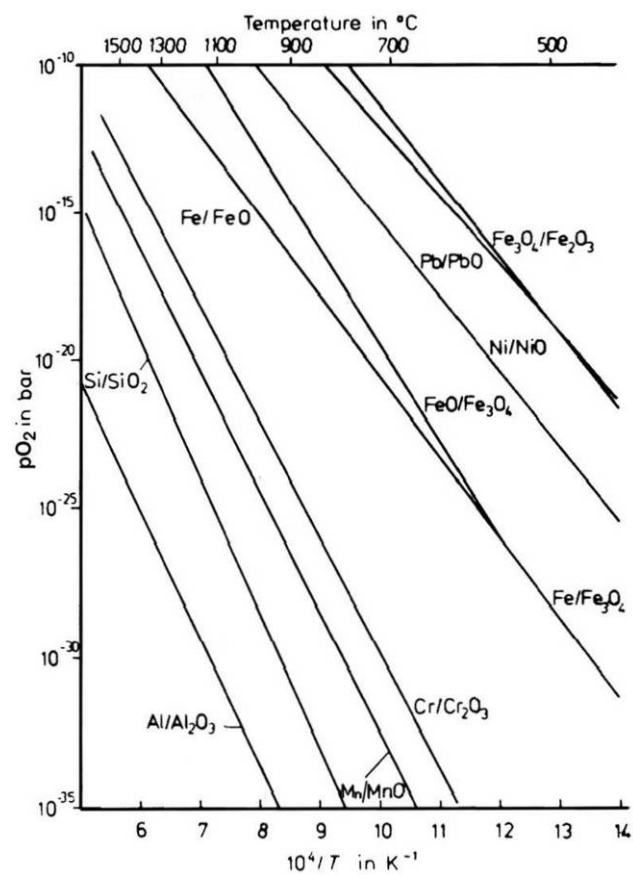
$$p_{O_2} = K_{H_2O/H_2} \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right), \quad (3.12)$$

$$p_{O_2} = K_{CO_2/CO} \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right). \quad (3.13)$$

Die Freie Enthalpie verschiedener Oxide lässt sich für spezifische Temperaturen über das Ellingham-Richardson Diagramm (Bild 3.7) bestimmen. Bild 3.8 zeigt in einer vereinfachten Darstellung den Bezug der Bildungspartialdrücke diverser Oxide zum Sauerstoffpartialdruck.



**Bild 3.7:** Freie Enthalpie der Bildung diverser Oxide nach Ellingham-Richardson [52].

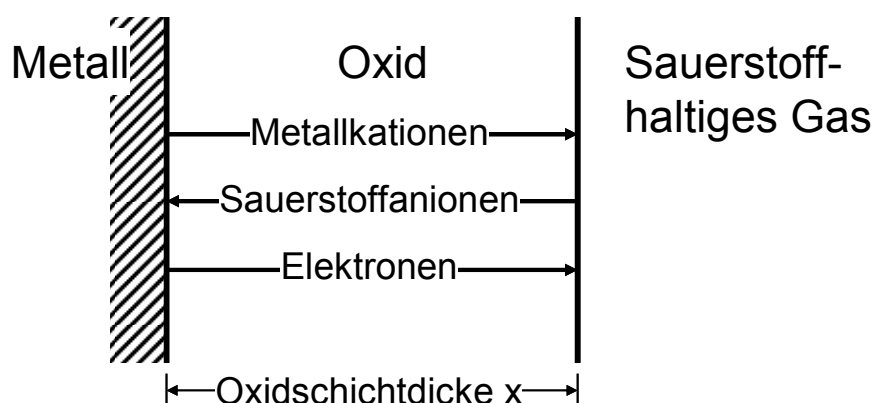


**Bild 3.8:** Schaubild der Bildungspartialdrücke diverser Oxide [52].

### 3.8.2 Die Kinetik der Oxidschichtbildung

Während der Hochtemperaturauslagerung unter thermodynamisch günstigen Bedingungen bilden sich Oxide an der Grenzfläche zwischen den beiden Reaktanden Metall und Sauerstoff. Durch die Bildung dünner Filme oder Schichten werden die beiden Reaktionspartner voneinander getrennt. Die Reaktion kann von da an nur ablaufen, wenn die Reaktanden durch die sich bildende Schicht diffundieren können. Für den Fall, dass ausreichend Sauerstoff vorhanden ist, i.e. der Oxidation stets zugeführt wird, wird der Transport der Reaktanden durch die Oxidschicht für die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend. Mit zunehmender Schichtdicke werden so die Diffusionswege länger und die Reaktionsrate nimmt ab [50].

Zumal alle Oxide ionischen Bindungscharakter haben, ist die Betrachtung der Diffusion neutraler Metall- oder Nicht-Metallatome zum Wachstum von Oxidschichten nicht zulässig [26]. Es kommt vielmehr zum Transport von Ladungsträgern. Ionen und Elektronen bewegen sich hierbei innerhalb des Oxids immer so, dass Elektroneutralität gewahrt bleibt.



**Bild 3.9:** Grenzflächenreaktionen und Transportprozesse bei der Bildung einer Oxidschicht [52].

Wie in Bild 3.9 veranschaulicht, ist zwischen Oxidschichtwachstum mit Kationenmigration und Oxidschichtwachstum mit Anionenmigration zu unterscheiden. Kationenmigration führt zur Neubildung von Oxid an der Grenzfläche Oxid-Gas, wohingegen Anionenmigration zur Neubildung von Oxid an der Grenzfläche Oxid-Metall führt. Beide Prozesse laufen bis zu einem gewissen Grad simultan ab, wobei jedoch häufig ein Transportprozess dominiert.

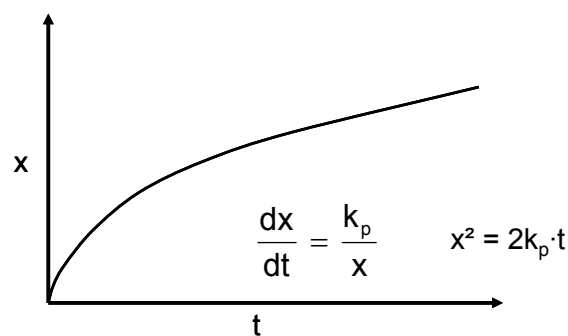
Der für die Leitfähigkeit von Oxiden auf metallischen Interkonnektoren maßgebliche Elektronentransport kann nur durch ihren nicht-stöchiometrischen Aufbau erklärt werden. Sie werden als Halbleiter klassifiziert. Das heißt, dass das Verhältnis von Kationen zu Anionen nicht exakt durch die chemische Formel festgelegt ist, auch wenn die Verbindung elektroneutral ist. Das ist nur möglich, wenn das Kation mehrere Valenzen in seinem Subgitter aufweist, was beispielsweise bei relevanten Metallkationen wie Fe, Cr oder Mn der Fall ist. Grundsätzlich wird in n-leitende und in p-leitende Halbleiter unterschieden. Bei n-

Leitern erfolgt der Ladungstransport über negative Ladungsträger (Elektronen), bei p-Leitern über positive Ladungsträger (Elektronenlöcher). p-Leitung kommt durch Fehlen von Metallionen bzw. durch einen Überschuss an Sauerstoffionen zustande, n-Leitung durch einen Metallionenüberschuss bzw. durch ein Defizit an Sauerstoffionen. Detaillierte Ausführungen zur Defektchemie finden sich bei Birks et al. [26].

Die Festkörperdiffusion der Ionen durch die Oxidschicht kann über Volumendiffusion, aber auch entlang ein- oder mehrdimensionaler Gitterfehler wie Versetzungen oder Korngrenzen, ablaufen. Unter der Annahme, dass die Schicht dicht und kontinuierlich ist und auf der gesamten Metalloberfläche vollständig anhaftet – was ein klares Ziel bei der Entwicklung von metallischen Interkonnektoren darstellt – kann von Oxidschichtbildung ausschließlich über Volumendiffusion ausgegangen werden.

Solch ein Idealfall wird durch ein parabolisches Wachstumsgesetz beschrieben (Bild 3.10), das 1920 von Gustav Tammann [53] formuliert wurde (Tammannsches Zundergesetz).

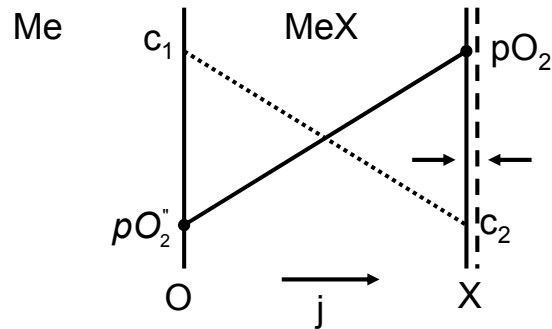
Es gilt:



**Bild 3.10:** Parabolisches Oxidschichtwachstum nach Tammann [53].

Heute wird dieser parabolische Zusammenhang, detaillierter von Carl Wagner [54] beschrieben, häufig Wagner-Theorie genannt. Sie stellt die Basis für das Verständnis von Hochtemperaturoxidationsprozessen dar. In der klassischen Wagner-Theorie ist die Volumendiffusion von Ionen ( $j$ ) und Elektronen der geschwindigkeitsbestimmende Prozess. Es wird angenommen, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Oxid und dem Sauerstoff an der Grenzfläche Oxid/Sauerstoff und zwischen dem Metall und dem Oxid an der Grenzfläche Metall/Oxid vorherrscht (Bild 3.11).

Es existiert ein Gradient des Sauerstoffpartialdrucks innerhalb der Oxidschicht von der umgebenden Atmosphäre an der äußeren Oberfläche des Oxids hin zur Grenzfläche Metall/Oxid. Letzterer entspricht jenem Partialdruck, bei dem das Oxid mit dem Metall im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Ausgehend von der Annahme, dass die Diffusion von Kationen nach außen gleich der Diffusion von Kationenleerstellen nach innen ist, und diese unabhängig vom Elektronentransport ist, verhält sich das Oxidschichtwachstum parabolisch zur Zeit [43] (siehe Bild 3.10).

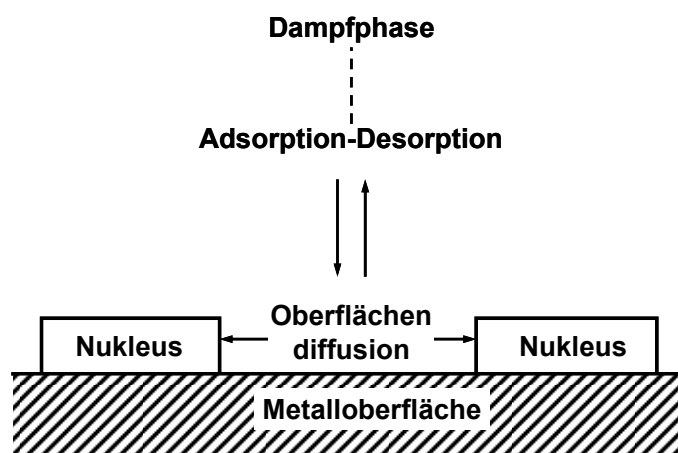


**Bild 3.11:** Oxidschichtbildung nach der Wagner-Theorie [52], MeX stellt das Metalloxid dar,  $j$  entspricht dem Ionentransport an die Grenzfläche Oxid/Sauerstoff.

Der Parameter  $x$  entspricht der Oxidschichtdicke,  $t$  der Zeit und  $k_p$  der parabolischen Oxidationsrate. Experimentelle Ergebnisse haben gezeigt [50], dass das parabolische Wachstumsgesetz, auch wenn es eine Vereinfachung darstellt, als eine adäquate Beschreibung einfacher Metall-Gas Oxidationsreaktionen bei hohen Temperaturen angesehen werden kann. Eine detailreiche Beschreibung der Ableitung dieses Gesetzes ist in Birks et al. [26] zu finden.

### 3.8.3 Keimbildung und Keimwachstum von Oxidschichten

Eine Oxidschicht kann sich dann auf einer metallischen Oberfläche bilden, wenn der Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre höher als der Bildungsdruck des Metalloxids ist [3]. Wenn die Metalloberfläche mit adsorbierten Sauerstoffatomen gesättigt ist und weiterhin Sauerstoff ausgesetzt wird, formen sich Oxidnuklei auf der Oberfläche (Bild 3.12).



**Bild 3.12:** Schematische Darstellung der Oxidschichtnukleation mit lateralem Oxidschichtwachstum nach [52].

Fortgesetzte Keimbildung und beschleunigtes, laterales Wachstum bestehender Keime führen dazu, dass die einzelnen Nuklei aufeinander stoßen und die Reaktionsrate absinken.

Es bildet sich eine geschlossene Oxidschicht. Diese wächst gemäß des in Kapitel 3.8.2. beschriebenen parabolischen Wachstumsgesetz.

### 3.8.4 RE-Effekt (REE)

Kleine Zugaben reaktiver Elemente wie beispielsweise Yttrium, Cer, Hafnium oder deren Oxide zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -bildenden Legierungen, können die Hochtemperatur-oxidationsbeständigkeit deutlich verbessern. Der Reaktivelementeffekt (REE) bei Legierungen, die eine schützende Chromoxidschicht ausbilden, hat folgende Auswirkungen [55]:

1. Signifikante Verminderung der parabolischen Wachstumskonstante.
2. Verbesserte Haftfestigkeit der Oxidschicht.
3. Verringerte Chromkonzentration reicht für die Bildung einer schützenden Schicht.

Die Mechanismen, die zum REE führen, sind bis heute nicht komplett verstanden. Wissenschaftlich gesichert ist, dass mehrere Vorgänge, die durch Zulegieren einiger 1/10 Prozent reaktiver Elemente hervorgerufen werden, parallel ablaufen. Bereits 1937 wurde von Pfeil et al. [56] erkannt, dass geringe Zugaben von Oxiden Seltener Erden zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -bildenden Legierungen eine deutliche Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit verursachen. Whittle und Stringer [57] stellten fest, dass fast alle Elemente, die eine höhere Affinität zu Sauerstoff als das oxidschichtbildende Element haben, oder fein verteilte Dispersoide ihrer Oxide, diese Wirkung zeigen. Sie nannten den Effekt der verbesserten Oxidationsbeständigkeit durch Reaktivelemente deshalb Reaktivelementeffekt.

Eine Vielzahl von Publikationen beschreibt die wirksamen Mechanismen [58, 59, 60]. Sie sind auf die mechanischen Aspekte des REE [61] fokussiert, erläutern seine Wirksamkeit, wenn Reaktivelemente in Form dünnster Schichten aufgebracht werden [62, 63], oder stellen in diesem Zusammenhang die Wirkung von Ionenimplantation durch Reaktivelemente [64] dar. Hou et al. [65] veröffentlichten 1995 eine umfassende Beschreibung, die auch jene in dieser Arbeit zu diskutierende Mechanismen darstellt. Sie lassen sich, Bezug nehmend auf die zu Beginn dieses Kapitels angeführten Auswirkungen für Chromoxidbildner, wie folgt zusammenfassen:

#### *Verminderung des Oxidschichtwachstums*

Im Zusammenhang mit einer verminderten Oxidationsrate gilt als allgemein anerkannt, dass sich der Transport von Ionen durch die Oxidschicht umkehrt. Es erfolgt vorwiegend Sauerstoffanionendiffusion von außen nach innen zur Grenzfläche Metall/Oxidschicht (siehe Bild 3.9) [63, 65, 66].

Das führt dazu, dass die Schicht an dieser Grenzfläche wächst und die Geschwindigkeit des Sauerstoffanionentransports durch die Oxidschicht für die Oxidschichtbildungsreaktion geschwindigkeitsbestimmend wird.

Aus der Literatur sind dafür 2 Theorien bekannt, eine einheitliche Erklärung liegt bis dato nicht vor. Entgegen dem Idealmodell von Wagner (Kapitel 3.8.2), wird angenommen, dass Kationendiffusion hauptsächlich entlang von Korngrenzen im Oxid stattfindet. Gemäß des dynamischen Segregationsmodells [62] bewegen sich RE-Ionen bevorzugt zur Metall/Oxidschicht-Grenzfläche bzw. zu den Korngrenzen im  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , da diese energetisch günstige Verhältnisse bieten. Von diesen Grenzflächen streben die RE-Ionen nach außen in Richtung Oxidschichtoberfläche. Pint hat diese Theorie in [62] experimentell mittels TEM belegt.

Im Falle von Y in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kommt es zur Bildung von perowskitischem  $\text{YCrO}_3$  [58, 66] das an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Korngrenzen segregiert und so die Cr-Kationendiffusion weitgehend behindert. Das Segregationsmodell wurde zunächst angezweifelt, zumal nur unlösliche RE-Oxide zu einer Verminderung des Oxidschichtwachstums führen, der RE-Effekt scheinbar aber auch bei dem vollständig in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  löslichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet wurde [67]. Genaue chemische Analysen zeigten jedoch, dass in jenem Fall eine Verunreinigung mit Yttrium vorlag, welches als wirksam angesehen wurde [65].

Das zweite Modell, das Grenzflächenvergiftungsmodell (interface-poisoning-model), wurde von Rapp et al. vorgestellt. Es besagt, dass Reaktivelemente aufgrund ihrer Größe an der Metall/Oxidschicht-Grenzfläche segregierend Stufenversetzungen am Klettern behindern können, und so Leerstellen nicht weiter annihiliert werden. Dadurch wird der Kationentransport in die Oxidschicht praktisch gestoppt [68].

#### *Verbesserte Haftfestigkeit der Oxidschicht*

Für die Haftverbesserung gibt es vier voneinander zu unterscheidende Modelle. Das erste besagt, dass eine verringerte Oxidationsrate zur Verminderung der Wachstumsspannungen führt. Dieser Ansatz gilt jedoch als unsicher, zumal verbesserte Oxidschichthaftung bei unveränderter Oxidationsrate [69] genauso wie keine Haftverbesserung trotz geringerer Oxidationsrate experimentell nachgewiesen wurden [70].

Das zweite Modell geht von einer verbesserten Plastizität der Oxidschicht aus, die die Anfälligkeit für Risse oder Abplatzungen reduziert. Diese Theorie konnte jedoch nicht bestätigt werden und wird in Frage gestellt [61], zumal die für die Plastizität notwendigen fünf unabhängigen Gleitsysteme (Mises-Kriterium) bei  $850^\circ\text{C}$  nicht aktiviert werden.

Ein dritter Ansatz stellt einen Zusammenhang zwischen RE-Dotierung und verminderter Porenbildung her. Wie schon in diesem Unterkapitel beschrieben, können RE-Zugaben den



Metallkationentransport aus dem Substrat durch die Oxidschicht nach außen deutlich vermindern. Infolgedessen kommt es auch zu einer Verringerung des dem Metallkationentransport entgegengesetzten Leerstellentransports nach innen zur Metall/Oxidschicht-Grenzfläche. So wird am Interface die Porenbildung unterdrückt und die Haftfestigkeit der Oxidschicht auf dem Substrat verbessert [71].

Ein viertes Erklärungsmodell geht von dem sogenannten Pegging-Mechanismus aus. Reaktivelemente begünstigen lokal Oxidation an der Metall/Oxidschicht-Grenzfläche, sodass sich die Oxidschicht im Substrat mechanisch verhakt und ihre Haftfestigkeit erhöht [61].

### *Selektive Oxidation*

Reaktivelementoxide auf der Metalloberfläche dienen als Nuklei für die Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Keimen [64, 66]. Je feiner die RE-Oxide verteilt sind – wie es durch mechanisches Legieren ermöglicht wird – desto mehr Nuklei sind aktiv, der laterale Abstand der benachbarten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Keime ist vermindert und die Bildung einer geschlossenen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Deckschicht wird beschleunigt. Im Falle von chromoxidbildenden Fe-Basislegierungen werden so einerseits die Fe-Oxidkeime, die in der Nukleationsphase mit den  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Keimen in Konkurrenz stehen, schneller überwachsen, und RE-dotierte Oxidschichten enthalten generell geringere Fe-Anteile. Andererseits muss den Legierungen weniger Chrom zugefügt werden, um eine durchgängige, schützende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht auszuprägen [65].

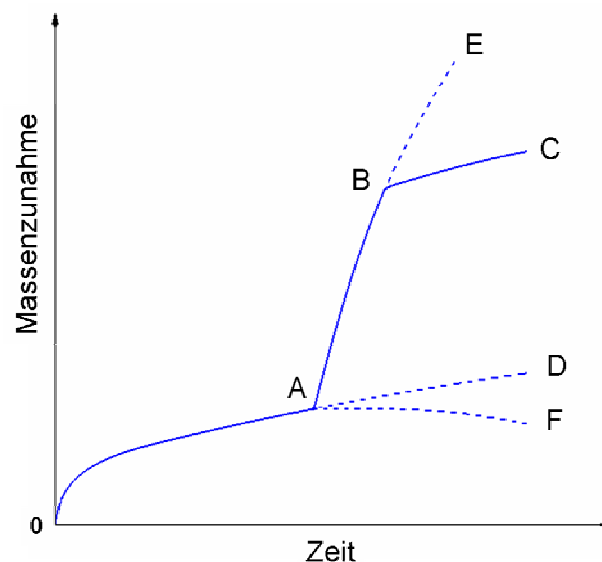
Auch elementare RE-Zugaben haben diesen Effekt, zumal diese aufgrund ihrer sehr hohen Sauerstoffaffinität auf der Metalloberfläche unmittelbar oxidieren und so wiederum als Keime für die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Bildung zur Verfügung stehen.

### **3.8.5 Breakaway Oxidation**

Eine Cr-Oxidschicht, aus der keine oder vernachlässigbare Mengen an Spezies ausdampfen, und deren Wachstum vom Transport der Metall- und/oder Sauerstoffionen durch das Oxid abhängt, wächst nach dem in Kapitel 3.8.2 beschriebenen, parabolischen Wachstumsgesetz [50]. Sofern sie gut anhaftet, i.e. geringe Porenbildung an der Grenzfläche Metall/Oxid auftritt, oder das Oxid gut mit dem Metall verzahnt ist, und ein geringer Unterschied in der thermischen Dehnung besteht, kann es zur Bildung einer schützenden Oxidschicht kommen.

Der Verlauf 0A repräsentiert in Bild 3.13 die typische parabolische Massenzunahme bei Bildung einer schützenden Cr-Oxidschicht. Stehen für die Fortdauer der Oxidation ausreichende Mengen an Cr zur Verfügung, sodass es zu keiner lokalen oder absoluten Verarmung kommt, setzt sich parabolisches Wachstum fort (Verlauf 0AD). Für den Fall, dass es dabei zum Abdampfen von Cr aus der Oxidschicht kommt, kann der Verlauf der Kurve 0AF entsprechen. Im Kapitel 3.8.6 wird darauf ausführlicher eingegangen.

Der Verlauf AB stellt Breakaway Oxidation dar, i.e. einen plötzlicher Anstieg in der Oxidationsrate [72], der auf die Bildung schnell wachsender eisenreicher Oxidphasen zurückzuführen ist. Breakaway kann durch Freilegen metallischer Oberflächen aufgrund von Rissen oder Abplatzungen der Oxidschicht erfolgen, wenn sich der Anteil an Cr im darunterliegenden Substrat unter einen bestimmten Schwellwert abgesenkt hat. Man spricht dann von Mechanically Induced Chemical Failure (MICF) [73].



**Bild 3.13:** Schematische Darstellung typischer Oxidationsverläufe von FeCr-Legierungen nach [72].

Diffundiert Cr aus dem Bulk nach, sodass die Konzentration an der Grenzfläche Metall/Oxid wieder über den Schwellwert ansteigt, kann es zur Selbstheilung des Oxids kommen, und parabolisches Wachstum von Cr-Oxid setzt sich fort (Verlauf BC, Bild 3.13). Ist jedoch die Verarmung nicht lokal, sondern betrifft den gesamten Grundwerkstoff, setzt sich Breakaway Oxidation bis zur vollständigen Zerstörung des Substrats fort (Verlauf BE).

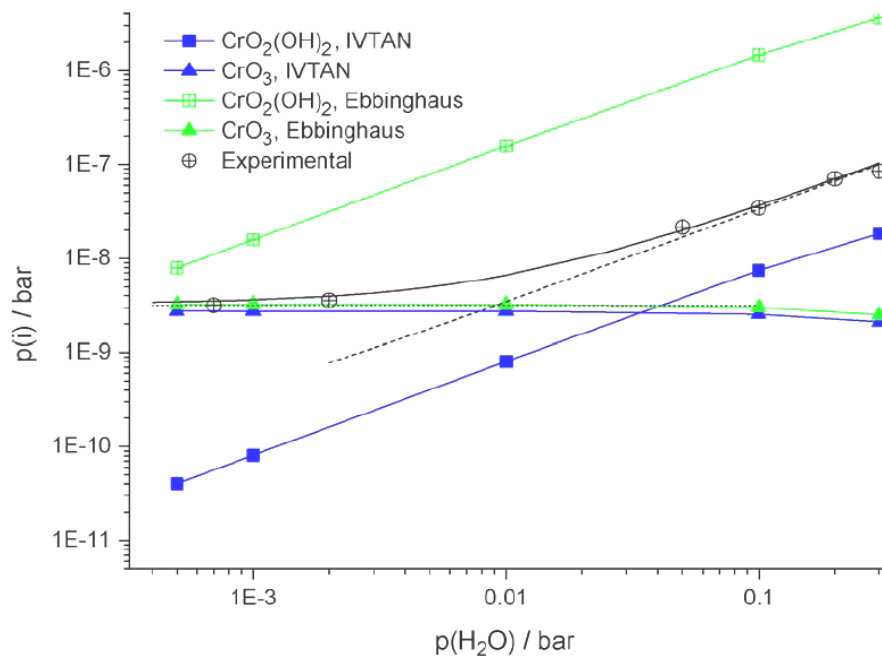
Bei FeCr-Legierungen wird für die Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im Temperaturfenster 800-1200°C bei Oxidation in reinem Sauerstoff ein minimaler Cr-Anteil von 13% angegeben [74]. Wird dieser Wert unterschritten, können sich schnell wachsende eisenreiche Oxidphasen bilden.

Nach Schütze et. al [73] wird Breakaway an Stählen mit 9 Masse% Cr in feuchten Gasatmosphären gegenüber trockener Luft deutlich beschleunigt. Huczkowski [43] bestätigte den gleichen Effekt experimentell an Stählen mit etwa 20 Masse% Cr. Nach Ehlers et al. [75] ist die Bildung von nichtschützenden Fe-reichen Oxidschichten in Atmosphären mit geringen  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Verhältnissen unterdrückt und das Ausheilen solcher Schichten begünstigt.

Neben der Atmosphäre und dem Cr-Gehalt ist Breakaway auch von der Temperatur, der Oberflächenbehandlung und Zugaben von Mikrolegierungselementen bzw. Verunreinigungen abhängig. Allgemein kann ab Cr-Gehalten von 17-20 Masse% in Fe von der Bildung einer schützenden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht ausgegangen werden [19].

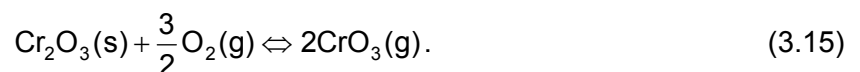
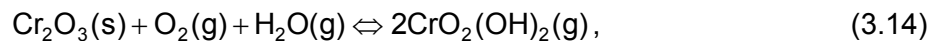
### 3.8.6 Abdampfen flüchtiger Verbindungen

Parallel zur Bildung einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht kommt es zum Abdampfen von Cr-hältiger Spezies in Form von Cr(VI)-Verbindungen. Abhängig vom  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  bildet sich an Luft (Kathodengas) entweder  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  oder  $\text{CrO}_3$  aus (Bild 3.14).



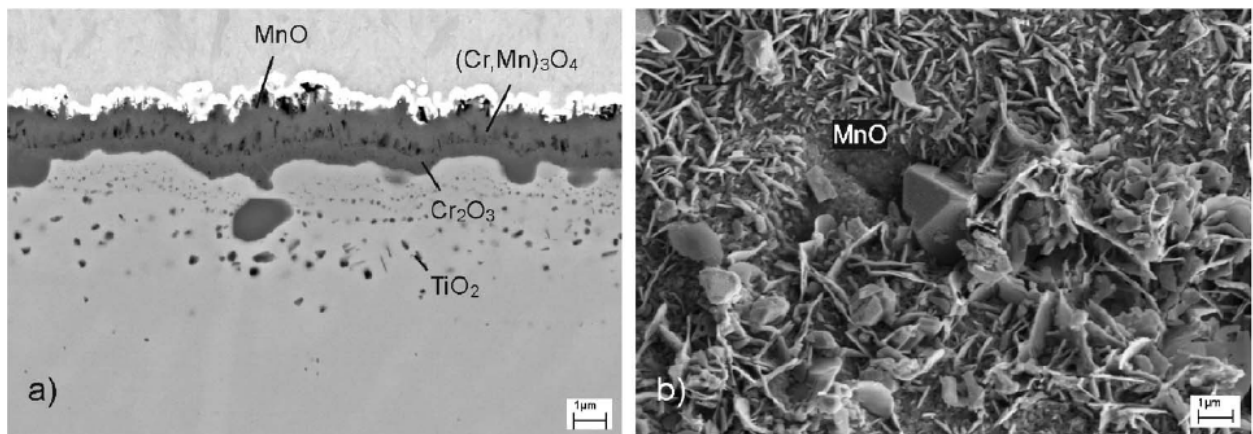
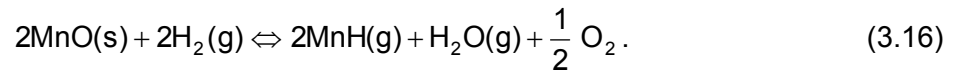
**Bild 3.14:** Errechnete und experimentell ermittelte Dampfdrücke von Cr(VI)-Spezies abhängig vom Wasserdampfpartialdruck bei 850°C an Luft [76, 77].

Bei realen Kathodengasbedingungen ( $p_{\text{O}_2}=0,21\text{bar}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}>0,015\text{bar}$ ) dominiert  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ , das stark vom  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  abhängig ist [27, 31, 76]. Die Bildungsreaktionen laufen wie folgt ab:



Durch die Zugabe von Mn, das als  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  schneller diffundiert als  $\text{Cr}^{3+}$  [78], kommt es zur Bildung von  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ , einem Spinell nichtstöchiometrischer Zusammensetzung, der außen auf der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Deckschicht aufwächst [46]. Der  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell ist thermodynamisch stabiler als das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , und vermindert kathodenseitig das Abdampfen oben genannter Spezies um bis zu 75% [79]. In Anodengasen mit niedrigem  $p_{\text{O}_2}$  dampfen deutlich geringere Mengen an Cr-Spezies ab – die Dampfdrücke sind um drei Zehnerpotenzen geringer [30].

Mn-Spezies sind unter diesen Bedingungen volatil, die zudem verglichen zum Kathodengas verstärkt an die Oxidschichtoberfläche diffundieren. Neben dem  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  kommt es zur Bildung von MnO, das nach Formel 3.16 zu dem unter diesen Bedingungen volatilen MnH reagieren kann [30, 48]:



**Bild 3.15:** REM Aufnahmen von JS-3, chemisch mit Crofer KXP identisch, nach Oxidation bei 800°C in Ar/H<sub>2</sub> mit 1% H<sub>2</sub>O im (a) Querschliff und (b) die Oxidoberfläche [30, 48].

Bild 3.15 zeigt einen Querschliff und eine Aufnahme der Oberfläche von JS-3, die Laborlegierung des kommerziell erhältlichen Crofer 22 APU-KXP (Kapitel 4.1), nach Oxidation bei 800°C in Ar/H<sub>2</sub> mit 1% H<sub>2</sub>O. Die Kristalle haben eine plattenartige Form, was auf die Abscheidung aus der Gasphase hindeuten könnte. Die Bildung von MnO konnte nachgewiesen werden. Ähnliche Oberflächenstrukturen wurden auch von Horita et al. [80] in CH<sub>4</sub>-hältigen Atmosphären mit 12% H<sub>2</sub>O bei 800°C an den FeCr-Interkonnektorlegierungen SUS430 und ZMG232 beobachtet.

### 3.9 Leitfähigkeit von Oxidschichten

Neben hoher Oxidationsbeständigkeit müssen FeCr-Interkonnektoren auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{el}$  der sich bildenden Oxide gewährleisten, sodass an den Grenzflächen zu den Elektroden möglichst geringe ohmsche Verluste auftreten. Wie bereits im Kapitel 3.7.2 kurz erwähnt, ist es notwendig, um Kathodenvergiftung durch ausdampfende Cr-Spezies zu vermeiden, künstliche Schutz- bzw. Kontaktschichten auf den Interkonnektor aufzubringen. Aufgrund ihrer Porosität und Sauerstoffionenleitung kommt es mit Fortdauer des Betriebs bei Anwendungstemperatur darunter jedoch zur Bildung von Oxidschichten [31]. Diese sind, aufgrund der deutlich geringeren elektrischen Leitfähigkeit gegenüber der künstlich aufgetragenen Schicht, für den ohmschen Widerstand an der Grenzfläche zur Kathode bestimmend [32, 81].

In [32] wird gezeigt, dass die Oxidschichtdicken, die auf diese Weise entstehen, vergleichbar mit jenen sind, die sich auf dem ungeschützten Interkonnektor bilden; konkret am Beispiel Crofer stehen 2,5-5,7  $\mu\text{m}$  nach 2356h/800°C mit Deckschicht, 2,6-3  $\mu\text{m}$  nach 1000h/800°C ohne Deckschicht gegenüber.

Auf FeCr-Interkonnektorlegierungen kommt es in der Regel (Ausnahme: E-Brite [82]) zur Bildung von natürlichen Oxidschichten mit einem Duplexaufbau aus einer inneren  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht und einer äußeren  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Schicht. Beide haben Halbleitercharakter. Neben der Verringerung der Cr-Abdampfung wird bei CrMn-Spinellen häufig davon ausgegangen, dass sie durch ihre hohe elektrische Leitfähigkeit in Oxidschichten zu einer Verminderung des ASR (*area specific resistance* oder flächenspezifischer Widerstand) in einem SOFC-Stack beitragen. So finden sich in der Literatur vielfach Aussagen, in denen CrMn-Spinell gegenüber  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  für geeigneter befunden wird, da durch dessen Bildung geringere ASR-Werte erreicht werden können [42, 83, 84, 85, 86]. Es zeigt sich jedoch, dass der ASR natürlich wachsender Oxide von vielen verschiedenen Faktoren abhängt. Sie sind vor allem an CrMn-Spinellen bisher nur wenig erforscht, können aber die in der Literatur publizierten, teils sehr großen Unterschiede der ASR-Werte erklären. Die wichtigsten Einflussfaktoren lassen sich wie folgt zusammenfassen:

#### *Schichtdicke*

Da der Transport der Elektronen durch den SOFC-Stack senkrecht zur Oxidschicht erfolgt, beeinflusst ihre Dicke den ASR entscheidend. FeCr-Legierungen mit größeren Mn-Dotierungen haben generell dickere Schichten mit dem beschriebenen Duplexaufbau (Kapitel 3.7.2). Dotierungen mit Ti- und La-Zugaben reduzieren die Schichtdicke, insbesondere die des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [42].

#### *Porosität*

Je nach Qualität des Oxidschichtwachstums, können sich unterschiedliche Porositäten in den Oxiden einstellen. Holt zeigt den Zusammenhang mit  $\sigma_{\text{el}}$  in [87] anhand von porösen und dichten Oxidpellets.

#### *Kontakt bzw. Kontaktierung bei der Messung*

Ein durchgängiger stofflicher Kontakt zwischen Oxid und Substrat, ohne lokale Abhebungen oder Poren am Interface, ist von entscheidender Bedeutung für die Elektronenleitung [88]. Auch Si-hältige, geschlossene Zwischenschichten unter der eigentlichen Oxidschicht, können den ASR deutlich erhöhen [32]. Hinzu kommt, dass für die Ermittlung des ASR auch eine möglichst umfassende flächige Kontaktierung der Oxidschichtoberfläche mit dem Messkontakt gewährleistet werden muss, oder die real kontaktierte Fläche bekannt sein muss.

### *Chem. Zusammensetzung des Spinells*

Im Gegensatz zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kann  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  in vielen verschiedenen Stöchiometrien vorkommen. Zu  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  liegt wenig Literatur vor. Erst in den letzten Jahren wurden Forschungsarbeiten zur Stöchiometrie [89] und Leitfähigkeit [51, 90, 91] veröffentlicht. Durch die ähnlichen Ionenradien und das Vorkommen von Cr- und Mn-Ionen in verschiedenen Wertigkeiten, kann sich  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  in Stöchiometrien von  $0,5 \leq x \leq 2$  bilden [90].  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$  weist die geringste elektrische Leitfähigkeit auf und ist aus  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen ( $\text{MnO}$ ) und  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) aufgebaut. Mit steigendem Mn-Gehalten, i.e.  $x > 1$ , kommt es zu einem deutlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, was auf das Vorhandensein von  $\text{Mn}^{3+}$  und die damit ausgelöste Polaronenleitung zurückgeführt werden kann. Eine Stöchiometrie von beispielsweise  $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  lässt sich somit korrekt als  $(\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{0,5})\text{MnO}_4$  bezeichnen, wobei die Ionen innerhalb der Klammer 3-wertig und außerhalb 2-wertig sind [51].

$\text{CrMn}_2\text{O}_4$  wäre demnach aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit für eine SOFC ideal, bildet sich jedoch nicht auf FeCr-Interkonnektoren. Nach Povoden et al. [89] ist  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$  die stabile Zusammensetzung, und höher Mn-hältige CrMn-Spinelle wandeln sich mit der Zeit in  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$  um.

### *Defektchemie und Dotierungen*

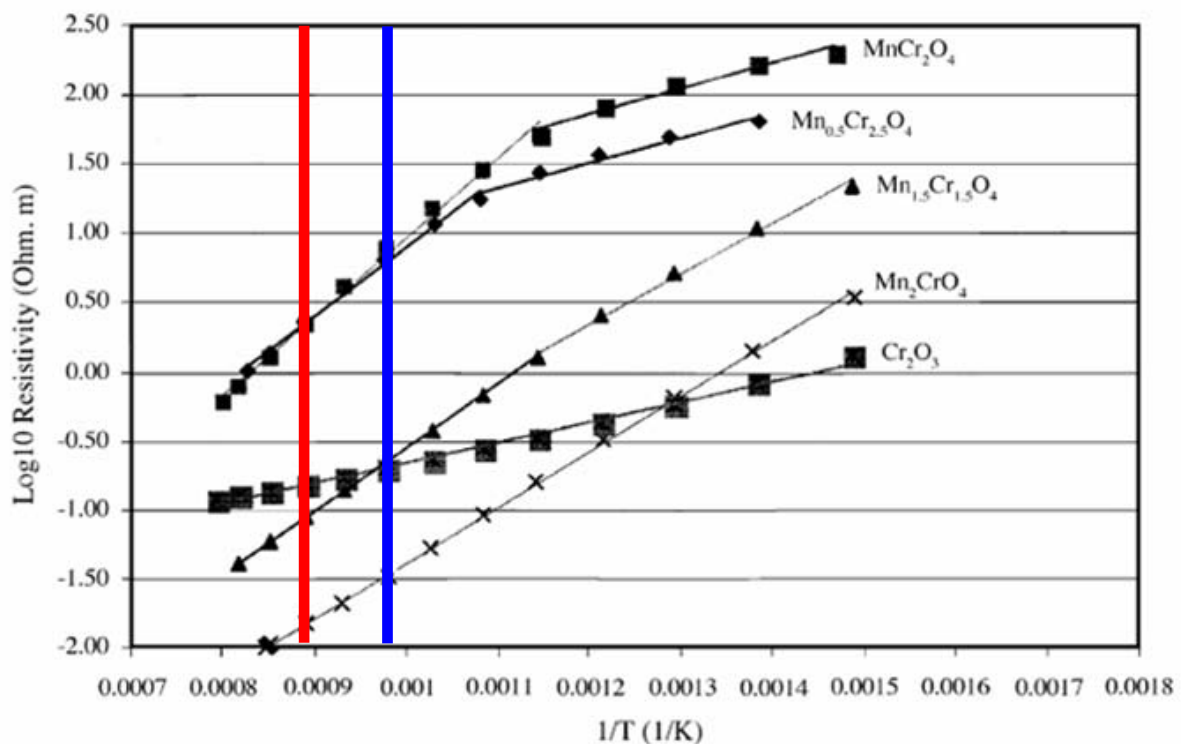
Für  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist bekannt, dass es bei einem  $p\text{O}_2$  vom Dissoziationsdampfdruck bis zu einem  $p\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$  p-leitend ist [92, 93]. Das bedeutet, dass die elektrische Leitung mit steigendem  $p\text{O}_2$  zunimmt und hauptsächlich über Elektronenlöcher, die sich durch Cr-Leerstellen oder interstitielle Sauerstoffionen bilden, erfolgt. Im Falle von undotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  liegt p-Leitung auch bei sehr geringem  $p\text{O}_2$  vor, wie er in Anodengasen auftritt. Wird jedoch mit  $\text{TiO}_2$  dotiert, wird Chromoxid bei geringem  $p\text{O}_2$  zu einem n-Leiter [94] und hat unter diesen Bedingungen eine um etwa eine Größenordnung höhere elektrische Leitfähigkeit.

Dotierungen mit Reaktivelementen wie La oder Y führen zu einer Erhöhung von  $\sigma_{\text{el}}$ , wobei sich dieser Effekt bei tieferen Temperaturen (unter  $700^\circ\text{C}$ ) verstärkt [93], was den Einfluss der Reaktivelemente auf die Defektstrukturen in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verdeutlicht. Im Falle von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Zugaben könnte auch die Bildung von perowskitischen  $\text{YCrO}_3$  zur Erhöhung von  $\sigma_{\text{el}}$  führen [95].

### *Atmosphäre*

Gegenüber Luft werden an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{H}_2$ -haltigen Atmosphären bei etwa  $700^\circ\text{C}$  typischerweise um eine Größenordnung niedrigere elektrische Leitfähigkeiten gemessen [92, 96, 97] wobei auch hier die Differenz zu niedrigeren Temperaturen hin größer wird. Die Ursache dafür ist in der Wasserstoffdotierung des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu finden: Wasserstoffdefekte haben einen Einfluss auf die Konzentration der Elektronenlöcher [87].

Bild 3.16 veranschaulicht jüngst gemessene Widerstandswerte von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und diverser  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinelle nach Qu et al. [90]. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit einer weiteren, detaillierten Studie nach Lu et al. [51] oder den Angaben von Chen et al. [91], auf welche im Ergebnisteil näher eingegangen wird (Kapitel 5.2.2.2). Es zeigt sich, dass gut zwei Größenordnungen zwischen den Widerstandswerten von  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$  und  $\text{CrMn}_2\text{O}_4$  liegen. Der spezifische Widerstand von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist nach [90] weniger stark von der Temperatur abhängig, i.e. eine Verringerung der SOFC-Betriebstemperatur auf etwa  $750^\circ\text{C}$  würde dazu führen, dass der Widerstand von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  geringer wird als jener von  $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .



**Bild 3.16:** Elektrischer Widerstand relevanter Oxide als Funktion der inversen Temperatur gemessen an bei  $1600^\circ\text{C}$  gesinterten Proben [90]; die rote Linie markiert eine Temperatur von  $850^\circ\text{C}$ , die blaue Linie eine von  $750^\circ\text{C}$ .

Da es sich bei der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{el}}$  von Oxiden um einen thermisch aktivierten Prozess handelt, kann sie über folgenden Arrhenius-Ansatz beschrieben werden:

$$\sigma_{\text{el}} = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (3.17)$$

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  kann so in einer Darstellung  $\log(\sigma_{\text{el}}T)$  gegen  $1/T$  aus der Steigung der Geraden bzw. der Regressionsgeraden unter Berücksichtigung der Boltzmannkonstante  $k$  ermittelt werden.  $A$  ist ein Präexponentialfaktor.

### 3.10 Kriechbeständigkeit (ODS-Effekt)

Die plastische Verformung von Metallen bei hohen Temperaturen hängt nicht nur von der angelegten Spannung, sondern auch von der Dauer der Belastung ab, was sich auf thermisch aktivierte Platzwechselvorgänge, i.e. auf Diffusionsprozesse, zurückführen lässt. Die Kriechbeständigkeit und die damit verbundene Formstabilität des Bauteils bei Einsatztemperaturen im Bereich von 850°C ist eine wesentliche Grundlage für den Einsatz von Interkonnektorfolien. Es ist bekannt, dass ODS-Legierungen hohe Spannungen über lange Zeit bei hohen Temperaturen ertragen können, ohne wesentliche Verformung zu zeigen.

In den folgenden Unterkapiteln werden die dem ODS-Effekt zugrundeliegenden metallkundlichen Grundlagen erörtert, und das für die Interpretation der Ergebnisse (Kapitel 5.3.3.3) gültige Modell des Potenzgesetzkriechens (power-law creep) dargestellt.

#### 3.10.1 Verfestigungsmechanismen

Die plastische Verformung von Metallen ist wesentlich durch die Beweglichkeit von Versetzungen bestimmt. Um metallische Werkstoffe hoher Festigkeit zu entwickeln, die auch formstabil sind, muss deshalb die Bewegung einer Versetzung durch Hindernisse reduziert werden. Die zentralen Mechanismen, die zur Festigkeitssteigerung führen, stellen die Verformungsverfestigung, die Feinkornhärtung, die Mischkristallhärtung und die Teilchenhärtung dar. Detailreiche Beschreibungen dazu finden sich u.a. in [98].

Bei hohen Temperaturen  $>0,5T_m$  spielt die Verformungsverfestigung, die auf Versetzungsmultiplikation zurückzuführen ist, eine untergeordnete Rolle, zumal sich in der Regel ab etwa  $0,5T_m$  durch Erholung (Klettern und Annihilation von Versetzungen) eine stationäre Versetzungsdichte ausbildet. Gleiches gilt für die Feinkornhärtung, die bei Raumtemperatur durch Aufstau (Pile-up) von Versetzung an Korngrenzen zur Festigkeitssteigerung führt. Bei hohen Temperaturen sind jedoch die Versetzungslaufwege entlang bestimmter Gleitebenen um vieles kleiner als der Kornradius. Es kann somit kein Pile-up zustande kommen. Sowohl Verformungsverfestigung als auch Feinkornhärtung entfallen als Effekte zur Steigerung der Kriechbeständigkeit, da diese thermisch aktivierten Prozessen, i.e. Diffusionsprozessen, unterliegen.

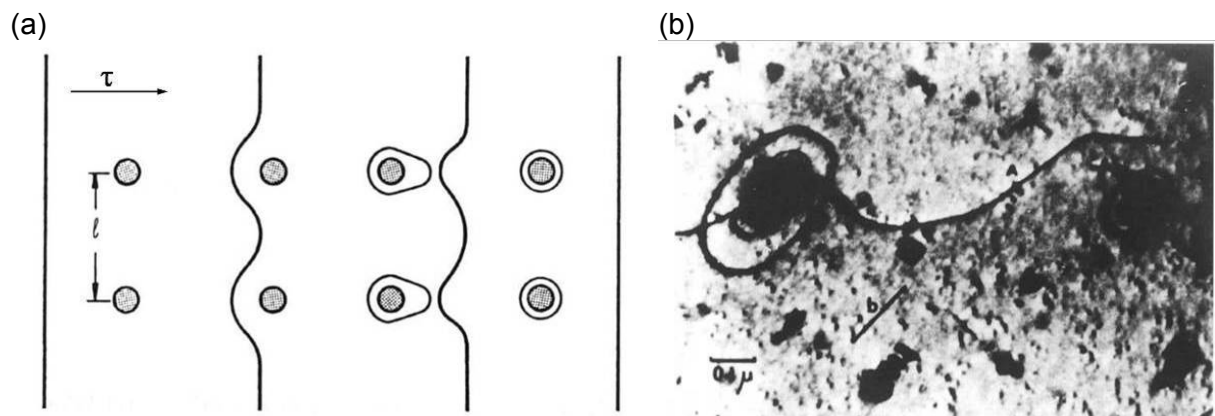
Mischkristallhärtung hingegen kann auch bei hohen Temperaturen zu einer Festigkeitssteigerung führen. Das gilt insbesondere für Substitutionsatome, die in der Matrix schlecht diffundieren können und durch ihre Größe zu Gitterverzerrungen führen. Wolfram, Molybdän oder Rhenium, d.h. Elemente mit einem hohen Schmelzpunkt, sind dafür besonders gut geeignet.



Die weitaus größte Wirkung der o.g. Verfestigungsmechanismen kann bei hohen Temperaturen durch Teilchenhärtung erzielt werden. Dabei ist es jedoch von Bedeutung, zwei prinzipiell unterschiedliche Mechanismen voneinander getrennt zu betrachten:

(1) Schneiden von Partikeln: Kohärente Zonen oder teilkohärente Ausscheidungen, die aus der Matrix durch spezielle Wärmebehandlungsschritte gebildet werden, können von Versetzungen geschnitten werden. Der dabei auftretende festigkeitserhöhende Effekt ist aber nur bei sehr feiner Verteilung der Partikel (in [99] auch als „weak particles“ bezeichnet) signifikant. Da diese Partikel in der Regel bei hohen Temperaturen vergrößern, haben sie keinen Einfluss auf die Verbesserung der Kriechbeständigkeit.

(2) Umgehen von Partikeln: Kohärente Zonen ab einer bestimmten Größe, inkohärente Ausscheidungen oder zulegierte, inkohärente Dispersoide können hingegen von Versetzungen nicht geschnitten werden, sondern werden dem Orowan-Mechanismus gemäß umgangen. Versetzungslinien bücken sich zur Überwindung dieser Hindernisse so weit aus, bis sich die entgegengesetzt orientierten Versetzungssegmente, die sich auf derselben Gleitebene befinden, annihilieren (Bild 3.17(a)). Es entstehen so Versetzungsringe um das Teilchen (Bild 3.17(b)) und eine freie Versetzung, die von der auf der Gleitebene wirkenden Schubspannung weiterbewegt werden kann [98].



**Bild 3.17:** (a) Schema des Orowan-Mechanismus und (b) TEM-Aufnahme eines Versetzungsringes um ein umgangesenes Teilchen [100].

Die Schwellenspannung, die zumindest nötig ist, um unter diesen Umständen Versetzungsgleiten zu ermöglichen, wird als Orowanspannung  $\tau_{OR}$  [101] bezeichnet und lässt sich, wie folgt, vereinfacht definieren:

$$\tau_{OR} = \frac{Gb}{l} . \quad (3.18)$$

G stellt den Schubmodul der Matrix, b den Burgersvektor und l den Abstand zwischen den Partikeln dar. Da es häufig einfacher ist, den mittleren Partikelradius r zu bestimmen und der

Volumenanteil  $f$  der Partikel bekannt ist, lässt sich die Orowanspannung auch wie folgt definieren:

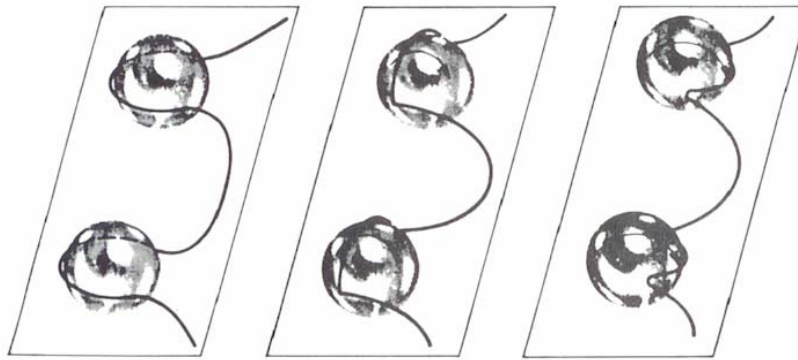
$$\tau_{\text{OR}} \cong \frac{Gb\sqrt{f}}{r}. \quad (3.19)$$

Es zeigt sich, dass die Festigkeitssteigerung maßgeblich durch den Abstand der zu umgehenden Teilchen beeinflusst ist, i.e. eine gleichmäßige Verteilung harter und sehr feiner Partikel bei gegebenem Volumenanteil  $f$  die größte Wirkung erzielt. Überdies ist von Bedeutung, dass die Teilchen während des Betriebes nicht vergrößern, i.e. thermisch und chemisch stabil sind. In Superlegierungen werden meist durch mechanisches Legieren Oxide eingebracht, die in der Matrix entweder eine besonders geringe Löslichkeit haben oder eine sehr hohe negative Bindungsenthalpie aufweisen. Letzteres ist bei Oxiden der Seltenen Erden und insbesondere bei  $\text{Y}_2\text{O}_3$  der Fall [102]. Man spricht von oxiddispersionsverfestigten (ODS) Legierungen.

### 3.10.2 Schwellenspannungskonzept bei hohen Temperaturen

Untersuchungen des Kriechverhaltens von ODS-Legierungen, wie sie beispielsweise von Lund et al. in [103] beschrieben sind, zeigten eine extrem starke Abnahme der Kriechrate bei nur geringfügig abnehmender Spannung. Diese Beobachtungen ließen den Schluss zu, dass es auch bei hohen Temperaturen eine Schwellenspannung nach Orowan gibt, unter der die Kriechverformung vernachlässigbar klein wird [104]. Tatsächlich wurde jedoch auch bei geringsten Spannungen Kriechen beobachtet [105], sodass das Konzept einer „wahren“ Schwellenspannung bei hohen Temperaturen letztlich verworfen wurde [99]. Stattdessen wurde vorgeschlagen, von einer „scheinbaren“ Schwellenspannung zu sprechen, die eine definierte Kriechrate bei vorgegebener Temperatur verursacht. Alle weiteren, hier beschriebenen Schwellenspannungen beziehen sich auf diese Form der Begriffserklärung.

Bereits seit den 1950er Jahren ist bekannt [106], dass bei hohen Temperaturen Versetzungen inkohärente Hindernisse nicht wie in Bild 3.17 durch Gleiten, sondern durch einen Kletterprozess mittels Leerstellendiffusion überwinden. Ursprünglich war man davon ausgegangen, dass dieser Prozess ursächlich mit der beobachteten, sehr hohen Spannungsabhängigkeit der Kriechrate bei ODS-Legierungen verknüpft ist. Lokales Klettern (Bild 3.18), bei dem die Versetzung nur in unmittelbarem Kontakt zum Teilchen ihre Gleitebene verlassen kann, wurde in [107] und [108] postuliert und eine Schwellenspannung berechnet, die in etwa einem Drittel der Orowanspannung entsprach. Schröder [109] stellte jedoch fest, dass die dieser Spannung entsprechenden, gemessenen Kriechraten um gut 3 Größenordnungen unter den errechneten Werten lagen. Der Vorgang des lokalen Kletterns zur Überwindung inkohärenter Teilchen kann somit nicht für die starke Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung verantwortlich gemacht werden.



**Bild 3.18:** Lokales Klettern: Die Versetzung verlässt ihre Gleitebene nur unmittelbar an der Grenzfläche zum Teilchen.

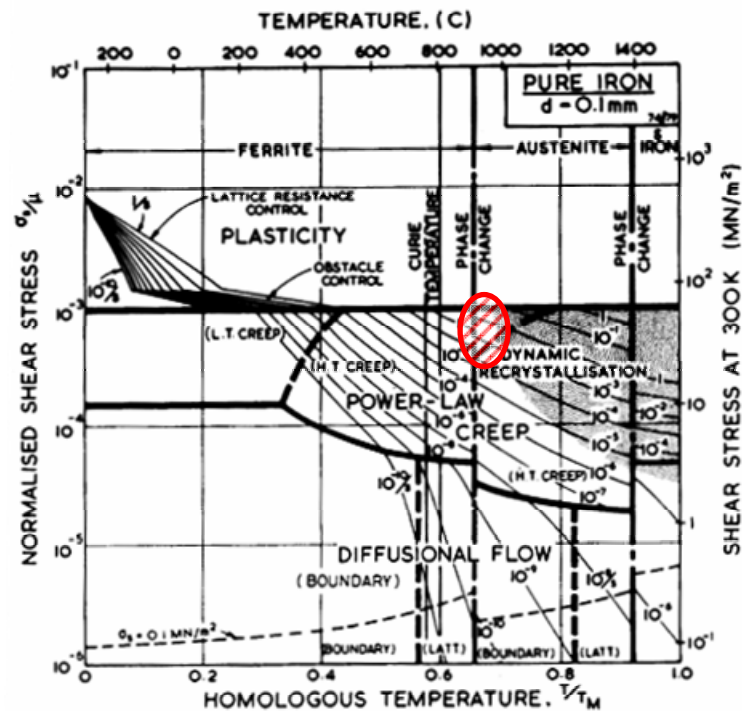
Ein anderes Modell zur Erklärung des Überkletterns von Hindernissen stellt das weitreichende Klettern dar, bei dem die Versetzung die Gleitebene bereits in einem Abstand vom Hindernis verlässt, sodass die erforderliche Linienlänge minimal wird. Auf Basis dieser Annahme wurden jedoch sehr geringe Schwellenspannungen errechnet, die nicht den realen Bedingungen entsprechen [110].

In der Theorie von Srolovitz [111] wurde postuliert, dass inkohärente, harte Dispersoide – auch wenn sie einen höheren Schermodul  $G$  als die Matrix haben – eine anziehende Kraft auf Versetzungen ausüben können. Schröder et al. [112] bestätigten das experimentell mittels TEM-Aufnahmen. Konkret wurde veranschaulicht, dass Versetzungen nach vollendetem Klettervorgang häufig an den Rückseiten der überwundenen Partikel anhaften.

Nach Arzt und Rösler kann, abhängig von der angelegten Spannung, sowohl lokales Klettern (Bild 3.18), als auch weitreichendes Klettern auftreten. Bei hohen Spannungen bzw. Kriechraten kann auch Umgehen nach Orowan erfolgen (Bild 3.17). Für die Schwellenspannung ist die Art des Kletterns jedoch unerheblich, vielmehr entscheidet das Maß der attraktiven Wechselwirkung, i.e. wie stark die Versetzung in der Nähe der Grenzfläche zum Partikel ihre Linienenergie vermindern kann [110]. Der Ablösevorgang der Versetzung vom Partikel ist heutzutage als der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang für das verbesserte Kriechverhalten und damit als Ursache der höchst spannungsempfindlichen Kriechrate dispersionsverfestigter Superlegierungen anerkannt. Er ist entgegen ursprünglicher Annahmen ein thermisch aktivierter Prozess. So lässt sich auch das Verschwinden der Schwellenspannung von ODS-Superlegierungen bei sehr hohen Temperaturen erklären [113].

### 3.10.3 Potenzgesetzkriechen (power-law creep)

Abhängig von der Temperatur und der angelegten Spannung wird bei Metallen zwischen Versetzungs- und Diffusionskriechen unterschieden (Bild 3.19). Diffusionskriechen tritt tendenziell bei hohen Temperaturen und geringen Spannungen auf, verläuft wie Newtonsches, viskoses Fließen und wird allein durch spannungsinduzierte Diffusion einzelner Atome (über Leerstellen) bestimmt [114].

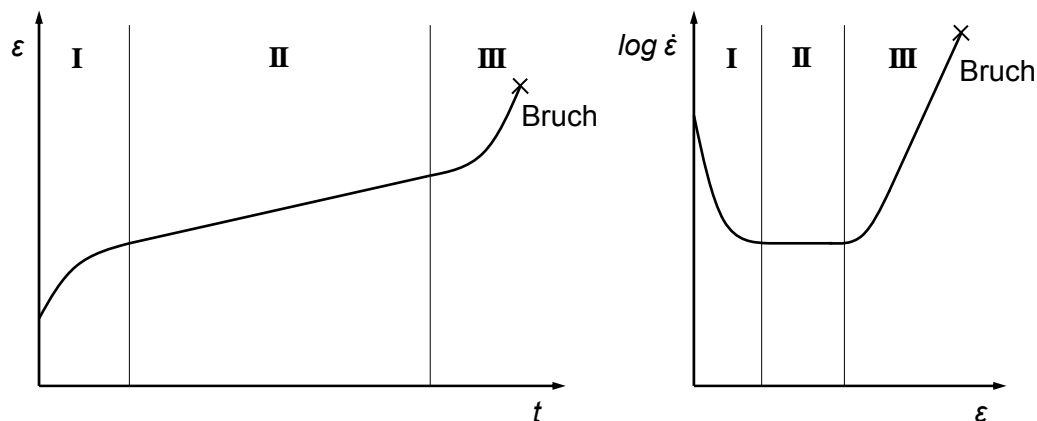


**Bild 3.19:** Schaubild der Verformungsmechanismen am Beispiel von reinem Eisen mit 100µm Korngröße. Der rot schraffierte Bereich repräsentiert den in dieser Arbeit untersuchten Spannungs- bzw. Temperaturbereich bezogen auf FeCr-Legierungen. Der Bezug ist zur qualitativen Veranschaulichung der Kriechmechanismen zulässig, da die Zugspannung normiert auf den Schubmodul  $G$  und die homologe Temperatur aufgetragen ist.

Ist Gitterdiffusion geschwindigkeitsbestimmend, spricht man von Nabarro-Herring-Kriechen, bei Korngrenzendiffusion von Coble-Kriechen. Real laufen beide Mechanismen gleichzeitig ab, wobei einer der beiden dominant ist.

Für diese Arbeit ist nur das Versetzungskriechen relevant, das bei höheren Spannungen einsetzt. Da es nicht nur von der Chemie, sondern auch stark vom Aufbau des Metalls beeinflusst wird, können in Bild 3.19 die Kriecharten nur qualitativ bzw. exemplarisch dargestellt werden. Die Verallgemeinerung ist jedoch aufgrund des Bezuges auf die homologe Temperatur bzw. auf die durch den Schubmodul  $G$  normierte Zugspannung zulässig.

Beim Versetzungskriechen werden prinzipiell drei Stadien unterschieden (Bild 3.20). Je nach Spannung und Temperatur können diese verschieden stark ausgeprägt sein. Im Stadium I kommt es zur Verfestigung (primäres Kriechen), im Stadium II halten sich Verfestigung und Entfestigung die Waage (sekundäres oder stationäres „steady-state“ Kriechen) und schließlich Stadium III, bei dem die Entfestigung überwiegt und es schlussendlich zum Bruch kommt (tertiäres Kriechen).



**Bild 3.20:** Die drei Stadien (primär – stationär „steady state“ – tertiär) des Versetzungskriechens bei konstanter Spannung; das rechte Schaubild zeigt die übliche Auftragung  $\log \dot{\epsilon} - \epsilon$ .

Das bedeutendste Stadium stellt das stationäre Kriechen dar, zumal kriechbeständige Werkstoffe bei moderaten Belastungen dort praktisch die gesamte Lebensdauer verweilen. Die Kriechrate durchläuft im steady-state ein Minimum und bleibt im Idealfall konstant, wenn während des Kriechens keine Gefügeveränderungen auftreten und die Spannung trotz Querschnittsverminderung konstant gehalten wird. In technischen Anwendungen wird jedoch zumeist eine minimale Kriechrate  $\dot{\epsilon}_{\min}$  ermittelt.

Ein phänomenologischer Zusammenhang zwischen Kriechrate und Spannung bei sekundärem Kriechen wurde erstmals von Dorn [115] an Aluminium nachgewiesen und mit einem Arrhenius-Ansatz über das Potenzgesetzkriechen (power-law creep) beschrieben.

Es gilt:

$$\dot{\epsilon}_s = B\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (3.20)$$

B ist eine vorwiegend gefügeabhängige Konstante, n der Spannungs- oder Nortonexponent und Q die den Kriechprozess charakterisierende Aktivierungsenergie. Die Kriechrate im steady-state  $\dot{\epsilon}_s$  ist somit über ein Potenzgesetz von der Spannung  $\sigma$  abhängig.

Wird das Gesetz auf eine bestimmte Temperatur bezogen und eine Aktivierungsenergie  $Q$  zugrunde gelegt, die sich während des Kriechens nicht verändert, kann Formel 3.20 wie folgt vereinfacht werden [116]:

$$\dot{\epsilon}_s = C\sigma^n. \quad (3.21)$$

In der doppellogarithmischen Darstellung der sekundären Kriechrate  $\dot{\epsilon}_s$  über der Spannung  $\sigma$  resultiert der Nortonexponent  $n$  aus der Steigung, es gilt:

$$n = \frac{\partial \log \dot{\epsilon}_s}{\partial \log \sigma}. \quad (3.22)$$

Vereinfacht ist es nun möglich, Legierungen nach ihrem Norton-Exponenten zu klassifizieren:

1)  $n=3-5$ : Wenn Versetzungsgleiten den stationären Verformungsprozess bestimmt und Klettern für die Kriechrate den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [117], spricht man von „Versetzungsgesteuertem Kriechen“ oder „Climb Controlled Slip Creep“. In diesem Fall stellt sich über Annihilation von Versetzungsdipolen [106, 116] eine konstante Versetzungsdichte ein. Ein anderer Ansatz besagt, dass, bei unveränderter Versetzungsstruktur, die Spannung indirekt proportional zum mittleren Versetzungsabstand [118] ist. Die Kriechrate  $\dot{\epsilon}_s$  ist proportional zu  $\sigma^3$  bzw. dem Koeffizienten der Selbstdiffusion [116, 119]; man spricht vom „natürlichen Kriechgesetz“. Es hat Gültigkeit für einphasige und mischkristallgehärtete Legierungen [113].

2)  $n=7-10$ : Von Sherby et al. [119] wurden erstmals ein Einfluss der Subkorngröße  $\lambda$  auf das Kriechverhalten festgestellt und quantifiziert. Anhand von Spannungswechseltests („dip“ tests) wurde erkannt, dass bei Metallen, die während des Kriechversuchs eine Subkornstruktur ausbilden, der Norton-Exponent deutlich über 5 liegt, etwa zwischen 7 und 10 mit einem Mittelwert von 8 [119], vorausgesetzt die Subkornstruktur bleibt während des Kriechversuchs konstant.

Es wurde folgender Zusammenhang bei moderaten Spannungen ( $\sigma/E \leq 10^{-3}$ ) zwischen der Subkorngröße  $\lambda$  und der angelegten Spannung  $\sigma$  [117], bestimmt:

$$\lambda \propto \sigma^{-1}. \quad (3.23)$$

Phänomenologisch wird die Bildung von Subkörnern durch die Akkumulation von Stufenversetzungen mittels Klettern verstanden. Es kommt dabei zu Polygonisation bzw. zur Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen. Man spricht von „Strukturgesteuertem Kriechen“ oder „Structure Controlled Slip Creep“.

3)  $n > 10$ : Gilt insbesondere für ODS-Legierungen, deren Substrukturen durch fein verteilte Dispersoide gepinnt und somit während des Kriechprozesses unveränderlich sind.

Vereinfacht kann, unter der Annahme einer Schwellenspannung  $\sigma_{th}$ , wie sie in Kapitel 3.10.2 näher beschrieben wird, von folgender semi-empirischer Gleichung ausgegangen werden:

$$\dot{\epsilon}_s = C(\sigma - \sigma_{th})^n. \quad (3.24)$$

Nähert sich allerdings die von außen angelegte Spannung  $\sigma$  der Schwellenspannung  $\sigma_{th}$ , strebt  $n$  gegen unendlich. Formel 3.24 ist somit nur eingeschränkt anwendbar [120].

Warum Werte von über  $n > 100$  [121] an ODS-Legierungen nachgewiesen werden, ist nicht vollständig verstanden. Arzt und Rösler [110] vermuten, dass die attraktive Wechselwirkung der Dispersoide mit Versetzungen wahrscheinlich der Schlüssel zu einem besseren Verständnis der höchst spannungsempfindlichen Kriechrate dieser Werkstoffe ist.

### 3.11 Stand der Technik ferritischer FeCr-Interkonnektorlegierungen

Gemäß Zhu et al. [11] ist die gezielte Entwicklung neuer Interkonnektormaterialien auf Basis eines fundamentalen Verständnisses der Oxidationskinetik und der Oxidschichtleitfähigkeit notwendig, um niedrigste Kontaktwiderstände für die gesamte Lebensdauer (APU: 5.000-10.000h; CHP: mind. 40.000h; siehe Kapitel 3.3.2) zu gewährleisten. Der Einsatz von kommerziell verfügbaren Interkonnektormaterialien ist nur dann möglich, wenn die SOFC-Betriebstemperatur auf 700°C oder gar 600°C abgesenkt werden kann [11, 122].

Gleiches gilt auch für die Kriechbeständigkeit ferritischer Interkonnektorlegierungen. Da aufgrund von Verrußungsgefahr im SOFC-APU-Stack ein Absenken der mittleren Betriebstemperatur unter 850°C nicht möglich erscheint, ist es wichtig, ausreichende Kriechbeständigkeit der eingesetzten Dünnfolien zur Sicherstellung der Stack-Integrität zu gewährleisten [123].

Mit besonderem Fokus auf die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit und, damit verknüpft, auf die Leitfähigkeit der Oxide, wurden in den späten 1990er Jahren schmelzmetallurgische Legierungen eigens für die Anwendung als Interkonnektor entwickelt. Sowohl ZMG232, Hitachi Metals, Ltd. (Japan) [4], als auch Crofer 22 APU, ThyssenKrupp VDM (Deutschland) [5] wiesen Zugaben von Reaktivelementen wie La und/oder Zr auf (Tabelle 3.1). In detaillierten Studien an diesen Materialien [34, 124] wurde jedoch vermehrt Kirkendallporosität und Bildung von Oxiden wie  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  festgestellt, die zu einer Verminderung der Oxidschichthaftfähigkeit und damit -leitfähigkeit führten. Prinzipiell zeigte Crofer 22 APU darin gegenüber ZMG 232 die bessere Oxidationsbeständigkeit.

In einer weiteren Optimierungsschleife wurden die Si- und Al-Gehalte stark reduziert. Das führte zu verringerten Oxidationsraten und verbesserter Oxidschichthaftfähigkeit, was in der Dissertation von Huczkowski [43] verdeutlicht wird. Hitachi Metals brachte ZMG232L [125] auf den Markt (Tabelle 3.1), ThyssenKrupp VDM eine verbesserte Variante des Crofers 22 APU, in dieser Arbeit als Crofer 22 APU-KXP [126] (Tabelle 4.1) bezeichnet. Die Forderung nach verbesserter Kriechbeständigkeit für eine Anwendung als Interkonnektor in einer SOFC-APU wurde von diesen optimierten FeCr-Interkonnektorlegierungen jedoch nicht erfüllt.

**Tabelle 3.1:** Chemische Zusammensetzung kommerziell erhältlicher, schmelzmetallurgischer Interkonnektorlegierungen (Massen%); ZMG232 [4], ZMG232L [125], Crofer 22 APU [34].

Legierung	Fe	Cr	Mn	Ti	Al	Si	La	Zr	übrige
ZMG232	Bal.	21,97	0,5	-	0,21	0,4	0,04	0,22	Ni 0,26
Crofer 22 APU	Bal.	22	0,42	0,08	0,12	0,11	0,08	-	-
ZMG232L	Bal.	22,04	0,48	-	n.a.	n.a.	0,08	0,2	Ni 0,33

Um auch dieser Forderung nachzukommen, wurden bei Plansee SE in Reutte (Österreich) pulvermetallurgische, oxiddispersionsverstärkte Fe<sub>26</sub>Cr-Legierungen entwickelt, die über mechanisches Legieren [6] hergestellt werden. Erste Untersuchungen an diesem Legierungstyp [127] wurden bereits 2001 veröffentlicht, in denen eine hohe Oxidationsbeständigkeit und ein niedriger Kontaktwiderstand der Oxidschichten veranschaulicht wurden. In weiterer Folge wurden knapp 30 Legierungsvarianten dieses Fe<sub>26</sub>Cr-Typs (IT-Legierungen) entwickelt und untersucht. IT-11 (hier ITM genannt) und IT-14 (hier als ITM14 bezeichnet) wurden als die tauglichsten Varianten ausgesucht und erste Untersuchungsergebnisse in [34] publiziert. Heute wird nur noch ITM für eine kommerzielle Nutzung verfolgt [128]. Es hebt sich deutlich durch seinen geringen Mn-Gehalt von den meisten Interkonnektorlegierungen ab.

Im RealSOFC, einem EU-Projekt im 6. Rahmenprogramm (2004-2008), wurden an Crofer 22 APU-KXP und ITM (dort als IT-11 bezeichnet) vergleichende Untersuchungen zu Oxidation, elektrischer Leitfähigkeit und Chromrückhaltung durchgeführt [129]. Die Kriechbeständigkeit an dünnen Folien wurde hingegen nicht untersucht, da die Stackdesigns nicht für eine mögliche Anwendung als SOFC-APU ausgelegt waren, i.e. keine geprägten Interkonnektorfolien verwendet wurden. Beide Materialien wurden schließlich in diesem EU-Projekt als das jeweils beste schmelzmetallurgisch bzw. pulvermetallurgisch hergestellte, ferritische Interkonnektormaterial für Stacktests am Forschungszentrum Jülich ausgewählt [130].

Als Weiterentwicklung von Crofer 22 APU-KXP kann Crofer 22 H [131] angesehen werden. Zugaben von W und Nb machen es möglich, größere Mengen an Si bei der Herstellung im Material zu belassen. Durch spezifische Wärmebehandlungen können Lavesphasen



ausgeschieden werden, welche die Warmfestigkeit erhöhen. Für 800°C wurde das bei Belastung von 10MPa nachgewiesen, wobei die elektrische Leitfähigkeit und die Oxidationsbeständigkeit unbeeinflusst blieben [36].

Da Crofer 22 H erst seit Juli 2008 kommerziell erhältlich ist, konnte es in der vorliegenden Arbeit nur für Untersuchungen der Warmzugfestigkeit herangezogen werden. Für die übrigen Experimente zur Oxidation und Leitfähigkeitsmessung der Oxide wurden die ITM-Legierungen ausschließlich mit Crofer 22 APU-KXP verglichen.

### 3.12 Zielstellung auf Basis des Standes der Technik

Maßgabe für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und damit für die Bewertung des technischen Potenzials eines SOFC-APU Kassetteninterkonnektors sind folgende, in Tabelle 3.2 definierte, technische Parameter.

**Tabelle 3.2:** Technische Parameter eines SOFC-APU Kassetteninterkonnektors inkl. der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Begründungen finden sich im Text.

Anforderung	untersucht	nicht untersucht
Angepasster CTE		x
Korrosionsbeständigkeit	x	
Kontaktwiderstand der Oxidschichten	x	
Geringe Chromabdampfung an der Kathode		x
Hohe WLF und ELF des Bulkwerkstoffes		x
Kriechbeständigkeit	x	

Die thermische Ausdehnung (CTE) und Wärmeleitfähigkeit werden im Wesentlichen durch die chemische Zusammensetzung des metallischen Interkonnektors definiert und können somit als materialinhärente Parameter angesehen werden. Außerdem ist bekannt, dass die Kathodenvergiftung (Kapitel 3.7.2) durch Abdampfen von Cr(VI)-Spezies aus der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht nur durch Aufbringen künstlicher Cr-Rückhalteschichten in ausreichendem Maß verhindert werden kann [32]. Auch wenn es durch das Aufbringen von Kathodenschutzschichten bzw. -kontaktschichten sehr guter elektrischer Leitfähigkeit zur Verminderung des Sauerstoffpartialdrucks am Interface Interkonnektor/Schutzschicht kommt, so ist dort die Bildung einer Oxidschicht nicht vollständig zu unterdrücken. Kurokawa et. al. [31] zeigten in einem breit angelegten Versuchsprogramm, in dem Perowskit- und Spinellschichten über Tauchbeschichtung bzw. Spritzverfahren auf einer hochchromhaltigen Stahllegierung (430SS) aufgebracht wurden, dass Coatings den  $\text{pO}_2$  nicht stark genug verringern können,

um annähernd den Dissoziationsdampfdruck von  $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$  zu erreichen. Die Cr-Oxidschichtdicken entsprachen in etwa jenen von unbeschichtetem 430SS; nur durch Nachverdichtung der Deckschichten konnte eine drastisch reduzierte Oxidationsrate beobachtet werden, was jedoch großtechnisch nicht realisiert werden kann [132].

Es kann also festgehalten werden, dass Kathodenschutzschichten zwar die Chromabdampfung hinreichend vermindern, die Bildung einer Oxidschicht aber nicht verhindern können. Die elektrische Leitfähigkeit des Verbundes Interkonnektor-Oxidschicht-Schutzschicht ist somit von Aufbau, Stärke und Haftung der Oxidschicht abhängig.

Wie im Kapitel 3.8.4 erläutert, sind dünnere, dichtere und besser haftende Oxidschichten durch das Zulegen von RE (1) bzw. deren Oxide (2) zum Grundwerkstoff oder durch Aufbringen in Form dünnster Schichten (3) [62, 63] bzw. Ionenimplantation von RE [64] (4) möglich. Ist jedoch auch hohe Kriechbeständigkeit gefordert, wie bei Interkonnektorkassetten aus dünnen Folien für SOFC-APUs, fallen die Varianten (1), (3) und (4) weg, nur im Grundwerkstoff homogen verteilte RE-Oxide liefern einen Betrag: Sowohl zur Formbeständigkeit bei hohen Temperaturen als auch zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit.

Zusammengefasst kann verdeutlicht werden, dass sich legierungstechnisch die thermische Ausdehnung (CTE) und die Wärmeleitfähigkeit nur grob, bzw. die Chromrückhaltung nicht im ausreichenden Maße beeinflussen lassen. Aus diesem Grund werden sie in dieser Arbeit auch nicht eingehender untersucht bzw. beschrieben. Der Fokus liegt auf jenen Anforderungen, die durch geeignetes „Finetuning“ in der Legierungs- bzw. Herstellungstechnik positiv beeinflusst werden können. Es sind dies die Oxidationsbeständigkeit, davon abhängig der Kontaktwiderstand der Deckschichten sowie die Kriechbeständigkeit dünner Folien.

## 4 Experimentelles

Die experimentellen Methoden werden gemäß der drei Hauptkapitel in Hochtemperaturkorrosion (4.2), Flächenspezifischer Widerstand (4.3) und Mechanische Eigenschaften (4.4) unterteilt. Aus Übersichtsgründen werden die Grundlagen (Herstellung, Chemie) der verwendeten Materialien zuvor in Kapitel 4.1 erörtert. Überdies wird dargestellt, in welchem Abschnitt dieser Arbeit das jeweilige Material untersucht wurde. Am Ende werden die verwendeten Charakterisierungsverfahren (Kapitel 4.5) zusammengefasst.

#### 4.1 Verwendete Materialien

In Tabelle 4.1 sind die chemischen Zusammensetzungen aller in dieser Arbeit untersuchten Legierungen dargestellt. Die genauen Zusammensetzungen der von Plansee ISWB entwickelten Legierungen ITM, ITM14 und IT-7 können aus Gründen der Geheimhaltung nicht offengelegt werden. Crofer 22 APU-KXP wird in dieser Arbeit generell mit Crofer [126] abgekürzt, Crofer 22 H [131] wird durchgängig als Crofer H bezeichnet. Beide Materialien sind Produkte der ThyssenKrupp VDM GmbH, D-58791 Werdohl und werden schmelzmetallurgisch hergestellt.

ITM stellt jene Legierung dar, die nach ihrer Entwicklung von Plansee kommerziell weiterverfolgt wird. Aus diesem Grund wird sie in allen Hauptkapiteln dieser Arbeit untersucht.

**Tabelle 4.1:** Chemische Zusammensetzung in Masse% der verwendeten Interkonnektorlegierungen inkl. einer Übersicht, in welchen Kapiteln sie untersucht werden.

Legierung	Fe	Cr	Mn	Al	Si	La	Übrige Elemente	untersucht in Kapitel
ITM	Bal.	25,35	min.	0,02	0,01	-	Mo, Ti, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	alle (in 5.3 nur als ITM LC)
ITM14	Bal.	25,55	0,36	0,02	0,01	-	Mo, Ti, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1 (ohne 5.1.4), 5.2
Crofer 22 APU-KXP	Bal.	22,35	0,41	0,003	0,02	0,09	0,06 Ti	alle
Crofer 22 H	Bal.	20-24	0,3-0,8	< 0,1	0,1-0,6	0,04-0,2	<0,5 Cu; 1-3 W; 0,02-0,2 Ti; 0,2-1 Nb	5.3
IT-7	Bal.	28,16	min.	0,02	0,01	-	Ti	5.3

ITM, ITM14 und IT-7 sind pulvermetallurgisch erzeugte Materialien. Sie wurden über mechanisches Legieren [6] der Pulvermischungen hergestellt. ITM LC stellt eine „Low-Cost“ Variante von ITM dar, die im Anschluss an das mechanische Legieren nach einer, in Kapitel 5.3.1 näher beschriebenen, Prozessabfolge zu 0,5mm (u.a.) dicken Folien weiterverarbeitet wird. In Kapitel 5.3 – Mechanische Eigenschaften bei 850°C – wurde nur ITM, das nach der LC-Variante hergestellt worden war, untersucht, in den übrigen Kapiteln hingegen ITM (wie auch ITM14), das nach dem mechanischen Legieren direkt durch heißisostatisches Pressen (Hipen), Drahterodieren und Schleifen zu Proben verarbeitet wurde.

Wie Untersuchungen außerhalb dieser Arbeit bestätigen, ist jedoch die Vergleichbarkeit gegeben. So wird gezeigt, dass sowohl die klassische ITM- als auch die LC-Variante bei HT-Oxidation in Anoden- und Kathodengasen [133] und bei der Bestimmung des flächenspezifischen Widerstandes der Oxide (ASR) [134] annähernd die gleichen Ergebnisse erbringt.

## 4.2 Hochtemperaturkorrosion

Alle Anodengasversuche wurden am KWI der DECHEMA, Frankfurt am Main, durchgeführt, alle Kathodengasversuche im Korrosionslabor ISPK der Plansee SE, Reutte, Österreich. Sämtliche thermogravimetrischen Analysen (TGA) erfolgten ebenfalls bei Plansee.

### 4.2.1 Verwendete Gase

Alle Kathodengasoxidationen wurden in Laborluft durchgeführt. Für die thermogravimetrischen Untersuchungen (TGA) wurde synthetische Luft verwendet. Die Anodengasoxidation wurde in den in Tabelle 4.2 definierten Atmosphären vorgenommen. Es handelt sich dabei um eine sogenannte CPOX-Atmosphäre, i.e. das Brenngas wird vor der Zufuhr auf die Anodenseite mittels katalytischer, partieller Oxidation reformiert. Da diese Reformierung mit Luft vorgenommen wird, enthält das Anodengas etwa 55% Stickstoff.

**Tabelle 4.2:** Chemische Zusammensetzung der verwendeten, unterschiedlich befeuchteten Anodengase im thermodynamischen Gleichgewicht bei 850°C gerechnet mit FactSage 5.5 [135].

Anodengas-zusammensetzung [atm]	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
befeuchtet	0,225	0,039	0,168	0,027	0,0001	0,54	1,75E-18
nicht befeuchtet	0,216	0,011	0,196	0,0093	0,0004	0,567	5,12E-19
TGA-Atmosphäre 1	0,224	0,038	0,17	0,0264	0,0001	0,542	1,67E-18
TGA-Atmosphäre 2	0,224	0,034	0,174	0,0241	0,0001	0,545	1,5E-18

Kathodengasversuche wurden in Laborluft ohne definierte Strömung durchgeführt, TGA und Anodengasversuche hingegen unter definierten Gasströmen.

### 4.2.2 Probenmaterialien

Proben der Materialien ITM und ITM14 wurden aus Hiplingen – Probenkörper, die durch heißisostatisches Pressen von Pulver hergestellt worden waren – drahterodiert und im Anschluss durch allseitiges Flachsleifen auf ein Maß von 10x20x0,5mm gebracht. Proben aus Crofer wurden aus 0,5mm Blechmaterial auf 10x20mm lasergeschnitten. Die Proben wurden in der Regel gebohrt und aufgehängt oxidiert. Nur die Proben für die Oxidation dünner Folien in Kathodengas (Kapitel 5.1.4) hatten Stärken von 0,1-0,5mm und wurden nicht gebohrt. Für die Versuche in Kapitel 5.1.4 wurde Crofer in gewalzter Stärke von 0,1mm eingesetzt (genaue Angaben siehe Tabelle 4.3) Die Oberflächen wurden, sofern nicht anders beschrieben, auf eine Ra=0,1µm±0,03µm gleitgeschliffen und vor der Oxidation mit Ethanol ultraschallgereinigt.

### 4.2.3 Zyklische Oxidationsversuche

Alle zyklischen Oxidationsversuche, i.e. sowohl die 168h Kurzzeit- als auch die 2000h Langzeittests wurden bei 850°C gemäß der COTEST Vorgaben [136] durchgeführt. Die Thermozyklen dauerten 4 Stunden (Hot Dwell). Die Zeit wurde ab dem Erreichen von 97% der Maximaltemperatur (816°C) gemessen. Durch Bewegen des heißen Ofens über die Proben (Anodengas) bzw. Einfahren der Proben in den heißen Ofen (Kathodengas) konnten Heizraten von bis zu 150K/min erreicht werden. Alle Prozesse wurden mit zumindest einem Chargenthermoelement überwacht. Es wurden je nach Versuch zwischen 4 und 8 Proben pro Material getestet.

Für die 168h Kurzzeittests wurden Proben nach 20h, 100h (tlw.) und 168h, für die Langzeittests nach 500h, 1000h und 2000h entnommen und charakterisiert. Die Wägung der Masseänderung erfolgte berührungslos, wie in Bild 4.1 dargestellt. Nach Entnahme der Proben wurden diese im Wägeraum akklimatisiert und die Waage tariert. Im Anschluss wurde jede Probe 3 Mal gewogen.

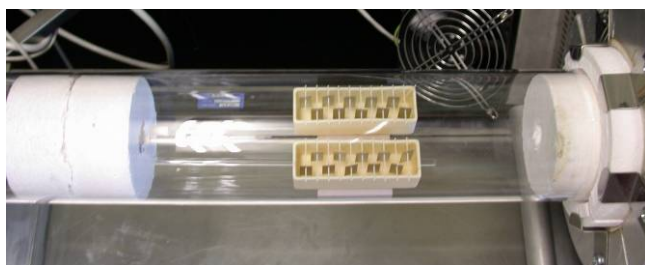
Folgende Laborwaagen kamen zum Einsatz: Mettler AT201 (KWI) bzw. Mettler AT261 (ISPK); der kleinste Messbereich war jeweils 0,01mg. Ein Waagenabgleich ergab eine maximale Drift von  $\pm 0,05\text{mg}$  um den Nullpunkt. Da an den Proben keine Abplatzungen festgestellt wurden, wurde auf das Mitwägen der Hilfsmittel verzichtet. Zu den Messungen wurden allgemein Temperatur und Luftfeuchtigkeit im Labor dokumentiert.

**Bild 4.1:** Plexiglasvorrichtung zum berührungslosen Wägen der auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchen aufgehängten Oxidationsproben.

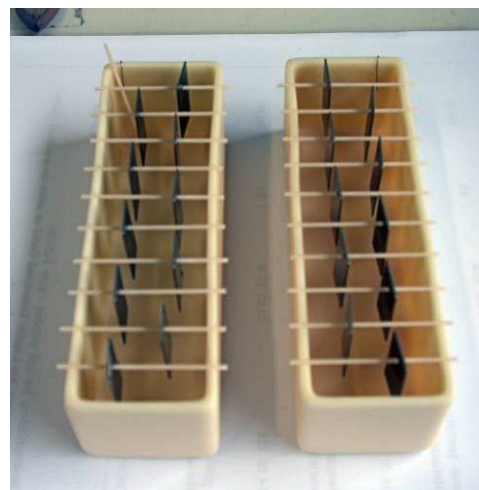


#### 4.2.3.1 Anodengas

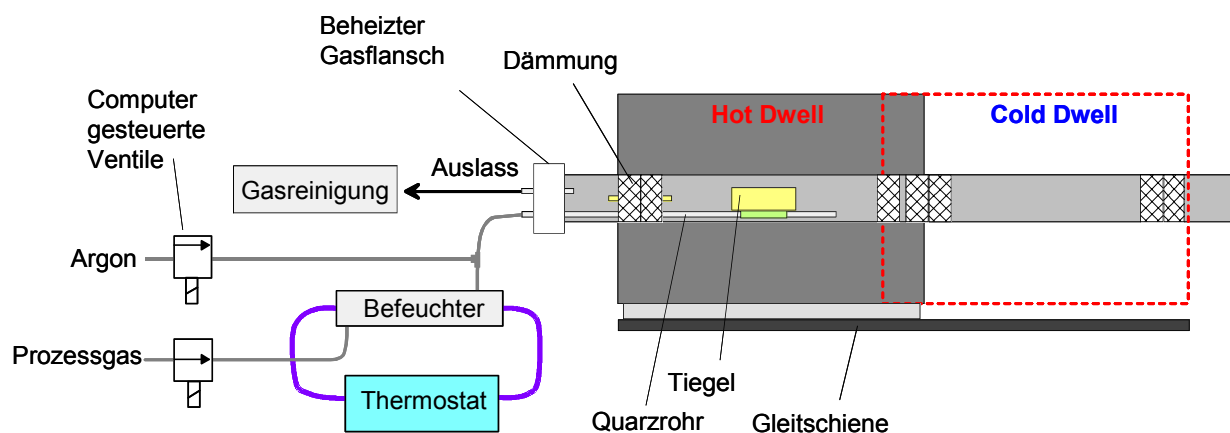
Für alle Oxidationsexperimente im Anodengas kam ein 1-Zonen Klapprohrofen (Typ HST12) von Carbolite mit einem Quarzrohr  $\varnothing 110\text{mm}$  zum Einsatz. In 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel wurden jeweils bis zu 10 Proben auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stäbchen versetzt zueinander gehängt. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Hilfsmittel wurden vor den Versuchen bei 1000°C/3h ausgebrannt. Die Probentiegel wurden im Ofen auf einer Keramikplatte positioniert (Bild 4.2).



**Bild 4.2:** Aufhängung der Proben im Tiegel und Position der Tiegel im Klapphrofen.



Das Rohr wurde mit Argon gespült und der Ofen in Abkühlposition (Cold Dwell), wie in Bild 4.3 verdeutlicht, aufgeheizt. Der Gasfluss der Testatmosphäre wurde 1-2h vor dem Versuchsstart mit erhöhtem Durchfluss gestartet. Anschließend wurde der heiße Ofen über die Proben gefahren. Der Gasdurchsatz war bei den feuchten, zyklischen Anodengasversuchen beim ersten Zyklus 14l/h trockenes Gas plus 5%  $\text{H}_2\text{O}$ , bei den folgenden Zyklen 4l/h mit 5%  $\text{H}_2\text{O}$  (Hot Dwell). Um Unterdruck während des Abkühlens zu vermeiden, wurde das Rohr jeweils für 14min mit ca. 10l/h Argon gespült. Danach wurde das Quarzrohr mit 4l/h Prozessgas und zusätzlich, zur Vermeidung von Kondensation, mit 2l/h Argon beaufschlagt. In Bild 4.3 ist der Testaufbau schematisch dargestellt.



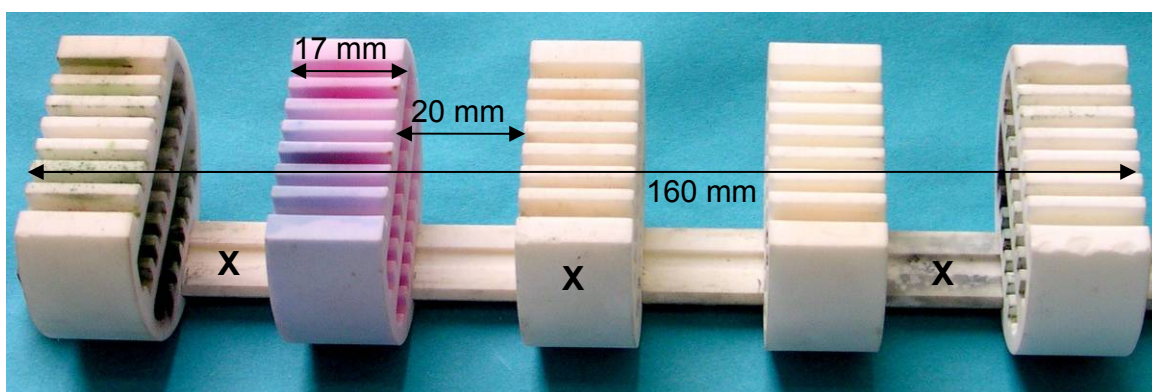
**Bild 4.3:** Schema der Testanordnung für die zyklische Anodengasoxidation.

Bei den trockenen Anodengasversuchen lag der Durchfluss generell bei 8l/h, die zusätzliche Argonspülung im Cold Dwell wurde jedoch unverändert durchgeführt.

#### 4.2.3.2 Kathodengas

Die Durchführung der zyklischen Kathodengasoxidation erfolgte in einem Nabertherm R70/992 Rohrofen. Der Innendurchmesser des Arbeitsrohrs beträgt 70mm, die Länge der temperaturkonstanten Zone 300mm. Das Rohr ist an vier Seiten von Heizspiralen umgeben, wobei die Rohrenden offen sind. Das in Bild 4.4 dargestellte Chargiergestell aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde zum Halten und Positionieren der Proben verwendet. Alle Chargierteile wurden vor dem Test bei  $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$  ausgeglüht. Die Träger wurden auf eine Führungsschiene geschoben und mit einem 20mm Abstandshalter fixiert. Fünf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stäbchen wurden mit je einer Probe bestückt und zwischen zwei Trägern versetzt zueinander eingehängt.

Die Schiene mit der Gesamtlänge von 500mm stand aus dem Ofenrohr heraus und wurde mit einem hydraulischen, automatisierten Antrieb (Fa. Festo) bewegt. Zum Abkühlen wurde das Chargiergestell zur Gänze aus dem Ofen gefahren. Die Abkühlung erfolgte wie die Oxidation unter Laborluft.



**Bild 4.4:** Chargiergestell für zyklische Oxidationsversuche in Kathodengas; in jedem Zwischenraum wurden bis zu fünf Proben versetzt zueinander positioniert.

Neben der Erfassung der Ofentemperatur wurde die Oxidationstemperatur an drei Stellen (in Bild 4.4 mit „X“ gekennzeichnet) mittels NiCrNi- bzw. Pt10-Chargenthermoelement aufgezeichnet.

#### 4.2.4 Isotherme Oxidationsexperimente

##### 4.2.4.1 Kathodengasoxidation bis 168h

Die Durchführung der isothermen Kathodengasoxidation bis 168h (Kapitel 5.1.1.1.2) erfolgte wie der entsprechende zyklische Versuch im Nabertherm R70/992 Rohrofen. Die sonstigen Versuchsbedingungen inkl. Wägen entsprachen ebenfalls der zyklischen Kathodengasoxidation.

#### 4.2.4.2 Oxidation dünner Folien

Je vier Proben der Laufnummer 1-9 wurden gemäß Tabelle 4.3 für den Oxidationsversuch vorbereitet. Ziel war es, Blechstärken von 0,1-0,5mm mit unterschiedlichem Oberflächenfinish zu untersuchen. ITM wurde auf Endstärken von bis zu 0,1mm abgeschliffen. Crofer lag auch als 0,1mm dickes Walzblech vor.

Alle Proben, mit Ausnahme jener der Laufnummer 9, wurden isotherm an Luft 2000h bei 900°C in einem Heraeus Muffelofen M110 oxidiert. Die Proben der Laufnummer 9 wurden bereits nach 1500h aufgrund von Breakaway Oxidation dem Ofen entnommen. Zwischenwägungen wurden nach 168h, 500h und 1000h mit einer Mettler AT261 Laborwaage durchgeführt. Die auftretenden Korrosionserscheinungen wurden mittels Makroaufnahmen dokumentiert. Querschliffe wurden im REM unter Verwendung eines EDX-Detektors untersucht.

**Tabelle 4.3:** Untersuchte Proben / Oxidation dünner Folien [137].

Laufnummer	Verwendete Materialien	Herstellung Halbzeug	Endstärke [mm]	Oberflächenfinish
1	ITM	HIP, drahterodiert, flachgeschliffen	0,1	gleitgeschliffen
2			0,2	
3			0,3	
4			0,5	
5	Crofer	gewalzt auf 0,5mm	0,1	flachgeschliffen (Ra= 0,5 ±0,1µm)
6		gewalzt auf 0,5mm	0,3	gleitgeschliffen
7		gewalzt auf 0,5mm	0,5	gleitgeschliffen
8	Crofer	gewalzt auf 0,1mm	0,1	kein Finish (Ra=0,2±0,05µm)
9			0,1	gleitgeschliffen

#### 4.2.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA wurden in einer CAHN-Thermowaage TG-171 mit Vaisala-Taupunktsensor DMP248 durchgeführt. Ein Platindraht wurde durch die Bohrung der Plättchen geführt und an der Saphir-Aufhängung der Cahn-Thermowaage befestigt. Anschließend wurde der Ofen über die Probe gefahren und trockenes Anodengas bzw. trockene synthetische Luft (6l/h) zugeführt. Nach ca. 30min Wartezeit (Stabilisierung der Gasflüsse und der Balkenwaage) erfolgte der Start der Messung. Der Ofen wurde mit 15K/min auf 850°C aufgeheizt, wobei ab einer Temperatur von 200°C das Analysegas durch ein temperiertes Befeuchtungsbad geleitet wurde; die Feuchtwerte sind in Tabelle 4.2 angegeben. Nach dem Abkühlen wurde mit Argon gespült und die Probe entnommen.

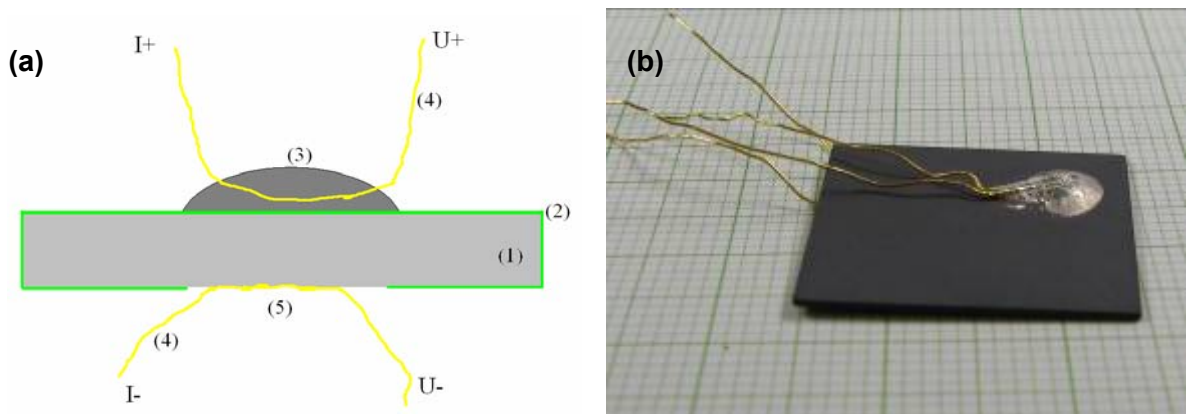


### 4.3 Flächenspezifischer Widerstand (ASR)

#### 4.3.1 Proben und Versuchsvorbereitung

Die Messung des flächenspezifischen Widerstandes (ASR) erfolgte an 20x20x0,5mm großen Proben aus ITM, ITM14 und Crofer 22 APU (Tabelle 4.1). Die Interkonnektorlegierungen wurden in Vorbereitung für eine diskontinuierliche Messung jeweils 50h, 200h und 500h bei 850°C an Luft voroxidiert.

Die Proben wurden einseitig von der Oxidschicht befreit. Im Anschluss wurde eine Golddrahtschleife durch Laserschweißen mit der blanken Probenoberfläche verbunden. Danach wurde auf der anderen Probenoberfläche eine Silberlotpaste in mehreren Schritten aufgetragen und getrocknet. Abschließend wurde ebenfalls eine Golddrahtschleife aufgebracht und knapp unter dem Schmelzpunkt von Silber gesintert (Bild 4.5).



**Bild 4.5:** 4-Punkt Messmethode: (a) Schema der Kontaktierung einer Interkonnektorprobe im Querschnitt: (1) Probe, (2) Oxidschicht, (3) Silberpunkt, (4) Golddraht, (5) Punktschweißung; (b) Makroaufnahme einer voroxidierten und vollständig kontaktierten Probe.

#### 4.3.2 Messdurchführung

Die Bestimmung des ASR erfolgte nach der 4-Punkt-Messmethode. Bis zu acht Proben konnten simultan gemessen werden. Gleichzeitig gemessene Proben wurden im ersten Messkreis in Reihe geschaltet und mit konstantem Strom von 10mA beaufschlagt. Im zweiten Messkreis wurde der Spannungsabfall an jeder Probe stromlos gemessen. Die konstante Stromversorgung wurde durch ein Keithley 2400-LV Sourcemeter sichergestellt. Die Spannungsmessung erfolgte über ein Keithley 2700 System D Multimeter, das über 10 Messkanäle verfügt. Die Temperatur jeder Probe wurde mit einem Thermoelement, das unmittelbar über der Probe positioniert wurde, überwacht. Nach Erreichen einer stabilen Messtemperatur von 650°C, 700°C, 750°C, 800°C und 850°C wurden je Probe bis zu 10 Messwerte aufgenommen, was einer Haltezeit von etwa 10min bei der jeweiligen Temperatur gleichkam. Weitere Details zum Messstand, insbesondere zur Überprüfung seiner Funktionalität und zur automatisierten Messdatenaufzeichnung, finden sich in [134, 138].

Da die Übergangswiderstände an den Kontakten, der Widerstand der Golddrähte und der FeCr-Proben (etwa  $10^{-4} \Omega/\text{cm}$ ) sehr gering sind, kann mit dieser Methode der ASR der Oxidschicht bestimmt werden. Die Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{el}}$  und dem flächenspezifischen Widerstand ASR ergibt sich mit der Oxidschichtdicke  $d$  durch:

$$\sigma_{\text{el}} = \frac{d}{\text{ASR}}. \quad (4.1)$$

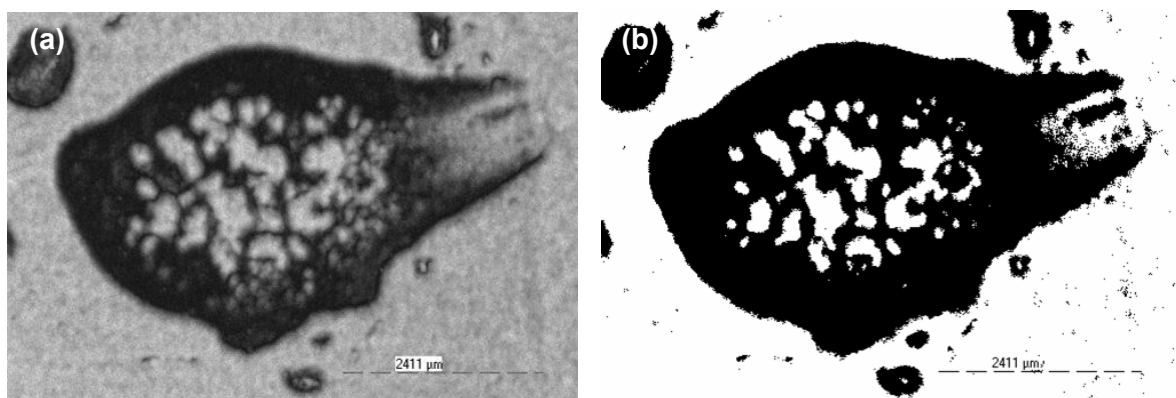
Der ASR lässt sich aus der gemessenen Spannung  $U$  und angelegten Stromstärke  $I$  bezogen auf die reale Messfläche  $A$  des Silberlotpunktes auf der Oxidschicht wie folgt berechnen:

$$\text{ASR} = \frac{U}{I} A. \quad (4.2)$$

Obwohl sich in einer Testreihe die ASR-Werte unabhängig vom Stromfluss erwiesen [138], wurden, um sicher zu gehen, dass keine Polarisationswiderstände auftreten, alle Messungen mit einer niedrigen Stromstärke von 10mA durchgeführt.

#### 4.3.3 Kontaktflächenbestimmung

Zur Bestimmung der realen Kontaktfläche  $A$  wurde Ultraschallmikroskopie (USM) durchgeführt, um innenliegende Poren/Hohlräume von der Flächenberechnung auszunehmen. Mit Hilfe eines Prüfkopfes mit einer Arbeitsfrequenz von  $f=150\text{MHz}$  konnten Poren bis zu einer Größe von  $50\mu\text{m}$  an der Kontaktfläche detektiert werden. Sämtliche, in dieser Arbeit angegebenen ASR-Werte wurden auf die realen Kontaktflächen bezogen. Durch die Umwandlung der erhaltenen USM-Bilder in Binärbilder konnte, in guter Näherung, die reale Kontaktfläche bestimmt werden (Bild 4.6). Dunkle Bereiche stellen die tatsächlich kontaktierten Flächen dar, bei den hellen Bereichen handelt es sich um Poren.



**Bild 4.6:** Ultraschallmikroskopische Aufnahme eines Silberlötunktes am unmittelbaren Kontakt zur Oxidschicht: **(a)** Standardaufnahme mit Grauwerten und **(b)** das dazugehörige Binärbild.

## 4.4 Mechanische Eigenschaften bei 850°C

### 4.4.1 Probenmaterialien

ITM 102/ITM F sowie ITM 112/ITM G stellen zwei Varianten von ITM dar, die chemisch identisch mit gehiptem ITM sind (Tabelle 4.1). Sie wurden über das LC-Verfahren hergestellt, welches in Kapitel 5.3.1 genauer beschrieben ist. Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften dieser beiden Varianten sind auf deren geringfügig unterschiedliche Verarbeitung zurückzuführen.

Für die nachfolgend dargestellten Versuche wurden neben den beiden ITM-LC Varianten und Crofer zum Vergleich auch teilweise Crofer H, die hochfeste Variante des konventionellen Crofer, berücksichtigt. Ebenso wurde auch IT-7, das Y-frei und mechanisch legiert ist, zur Überprüfung des Einflusses von  $Y_2O_3$  mit in die Untersuchungen aufgenommen. ITM14 wurde nicht berücksichtigt, zumal die geringfügigen, chemischen Unterschiede zu ITM keinen Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften haben.

Es wurden alle Untersuchungen an 0,5mm dicken Blechen durchgeführt. Die einzige Ausnahme stellt IT-7 dar, hier wurde Material aus einem Pulverhipling untersucht.

### 4.4.2 Raumtemperaturzugfestigkeit

Die Raumtemperaturzugfestigkeit wurde in der Regel an Flachmaterial geprüft. Dafür wurden Proben nach der Probeform-Zeichnungsnummer FR 4x20 (Messlänge 20mm / Messbreite 4mm) verwendet. Die Proben wurden aus den Blechen in Walzrichtung mittels Laser geschnitten und im Anschluss im Paket auf Maß gefräst. Die Messlängen der Prüflinge wurden danach händisch entgratet. Die IT-7 Proben wurden aus einem Hipling drahterodiert und im Anschluss auf Maß gemäß Probeform-Zeichnungsnummer RRS 3x15 (Messlänge 15mm / Ø3mm) abgedreht.

Für die Prüfung wurde die Raumtemperaturprüfanlage RT1, der Plansee SE, Abteilung ISPW, verwendet. Dabei handelt es sich um eine Zwick RTPS 01, Bj. 1995, mit einer 100kN Kraftmessdose (Hottinger Kraftaufnehmer). Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5mm/min.

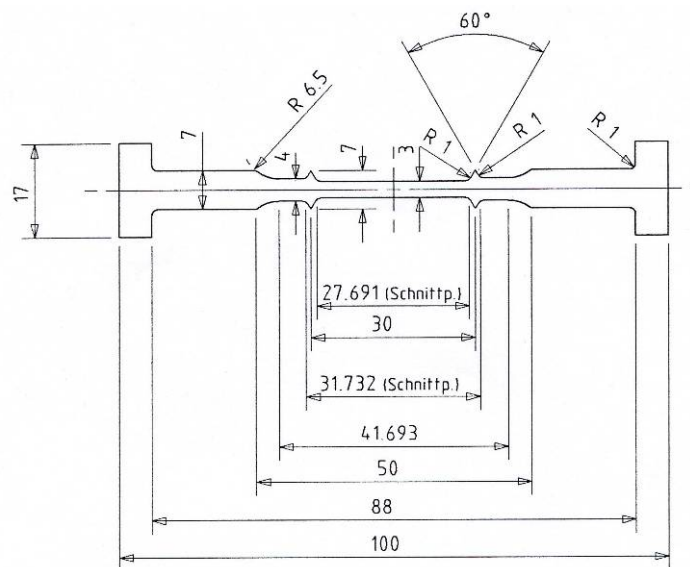
### 4.4.3 Warmzugfestigkeit

Die Herstellung der beiden Probentypen erfolgte prinzipiell analog zum RT-Zugversuch, jedoch wurden aus den Flachmaterialien Prüflinge der Probeform-Zeichnungsnummer FH 10x25 (Messlänge 25mm / Messbreite 10mm) gefertigt. Aus IT-7 wurden Rundproben nach Probeform-Zeichnungsnummer RHC 4x20 (Messlänge 20mm / Ø4mm) hergestellt. Durch die größere Messbreite bzw. den größeren Durchmesser gegenüber der RT-Prüfung wurde die Messgenauigkeit bei geringen Spannungen erhöht.

Für die Prüfung wurde die Hochtemperaturprüfanlage HT 7, der Plansee SE, Abteilung ISPW, verwendet. Dabei handelt es sich um eine Schenck-Maytec HVWZ 14, Bj. 1990, mit einer 20kN Kraftmessdose (Hottinger Kraftaufnehmer). Die Anlage kann bis 1100°C mit Heizraten von bis zu 30K/min betrieben werden. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem Eurotherm 818 und einem Pt10-Thermoelement. Die Messungen wurden im Hochvakuum bei 850°C mit konstanten Prüfgeschwindigkeiten von 0,02 bis 2mm/min durchgeführt.

#### 4.4.4 Zugkriechversuche

Kriechproben, wie in Bild 4.7 dargestellt, wurden ausschließlich aus 0,5mm ITM F mittels Laserschneiden und nachfolgendem Entgraten hergestellt. Die Proben sind in Walzrichtung orientiert. Alle Kriechversuche wurden am Institut für Werkstoffe der Ruhr-Universität Bochum (RUB) unter konstanter Last an Umgebungsluft in Kriechmaschinen des Typs Mayes Mark II TC 20 (Denison-Mayes-Group, Leeds, Großbritannien) durchgeführt. Diese sind jeweils mit einem Dreizonen-Widerstandsofen für Temperaturen bis 1200°C und einem Lastgestänge aus Nimonic 105/115 (Special Metals Corporation, Huntington, USA) ausgestattet.



**Bild 4.7:** Probengeometrie der verwendeten Flachzugkriechproben mit 0,5mm Dicke; Maße in mm.

#### 4.4.5 Härteprüfung

Für die Härteprüfung von ITM-LC Blechfolien wurde das Härteprüfverfahren nach Vickers angewendet, da es sich gut für die Prüfung dünner Folien eignet. Aufgrund der Blechstärke von 0,5mm wurde zur Bestimmung der Makrohärte eine Belastung von  $F=49,05\text{N}$  (HV5) ausgewählt. Die Härteprüfung wurde an einer Testor 930/250 Anlage der Fa. Instron Wolpert vorgenommen. Des Weiteren wurden an gehipten ITM-Proben Mikrohärtuntersuchungen mit einer Belastung von  $F=0,098\text{N}$  (HV0.01) zur Gefügebewertung durchgeführt. Das verwendete Gerät war ein LECO LM-700-AT.

## 4.5 Charakterisierungsverfahren

### 4.5.1 Lichtmikroskopie (LIMI) und Gefügequantifizierung

Für Querschliffe wurden Blechfolien in kaltaushärtendem Epofix (Fa. Struers) eingebettet, mit SiC-Nassschleifpapier bis zu einer Feinheit von P2400 geschliffen und abschließend mit 3µm und 1µm Diamantsuspension poliert. Die Gefügeätzung wurde mit einer V2A-Beize durchgeführt. Es wurde ein Leica MEF4a Lichtmikroskop verwendet. Die Bilderfassung erfolgte mit der Software Image Access V8. Zur quantitativen Gefügeauswertung wurde die Software Leica QWin verwendet. Mittels interaktivem Sehnenlängenverfahren wurden die Korngrößen in longitudinaler und transversaler Richtung in 500-facher Vergrößerung an LIMI-Aufnahmen ausgewertet. Es wurden für jede Gefügeanalyse 500 Sehnenlängen bestimmt, welche 18 Größenklassen zugeordnet wurden.

### 4.5.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Herstellung von Querschliffen erfolgte analog zur Lichtmikroskopie, jedoch ohne Gefügeätzung (Ausnahme: Bild 5.19(c)). REM-Aufnahmen zur Dokumentation der Oxidschichtoberflächen wurden im SE-Kontrast erstellt. Bilder zur Dokumentation von Oxidschichten im Querschliff wurden ausnahmslos im BSE-Kontrast gemacht. Die Bestimmung der Oxidschichtdicke, wie in Tabelle 5.4 bzw. in Bild 5.32 angeführt, erfolgte durch Auswertung von 20 Aufnahmen pro Probe im BSE-Kontrast mit 2000-facher Vergrößerung. Mithilfe der Software QS Porosity wurden die Oxidschichtflächen bestimmt und aus der Bildbreite die mittlere Oxidschichtdicke errechnet.

Dafür kamen folgende Geräte zum Einsatz: ein Philips XL40 mit einem EDX-Detektor von EDAX am KWI der DECHEMA, Frankfurt am Main, und ein JEOL JSM 6300 mit einem EDX-Detektor von LINK ISIS 300 bei Plansee SE, Abteilung ISPW.

### 4.5.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Phasenanalyse von Oxidoberflächen erfolgte mittels XRD. Dazu wurde ein Bruker AXS D4 ENDEAVOR mit einer theta/2theta-Geometrie, einem Goniometerkreis von 217,5mm und einem Sol-X Halbleiterdetektor verwendet. Zur Röntgenbeugung kommt in diesem Gerät Kupfer K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda=0,154\text{nm}$ ) zum Einsatz.

### 4.5.4 Atomsonde (3DAP)

Die Atomsonde erlaubt die dreidimensionale Rekonstruktion des chemischen Aufbaus eines sehr kleinen Volumens im Nanometerbereich mit annähernd atomarer Auflösung [139]. Dies wird erreicht, indem die x-, y- und z-Positionen sowie das Masse-Ladungs-Verhältnis der Atome registriert werden. Dazu werden die Oberflächenatome der Probe durch einen Hochspannungsimpuls (3-30kV) feldverdampft, ionisiert und danach zum Bildverstärker beschleunigt. Die Flugzeit (mittels Flugzeitmassenspektrometer) und ihr Auftreffpunkt

werden registriert. Über die Flugzeit und Ionenmasse können die Elemente und deren ursprüngliche Position im analysierten Volumen bestimmt werden.

Es wurde die Atomsonde des Departments Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben, Österreich, hergestellt von der Firma Oxford Nano Sciences, verwendet. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte mittels der Software IVAS 3.0.6. Die Probenvorbereitung wurde gemäß der Vorgaben aus der Literatur durchgeführt [139].

#### **4.5.5 Mikrosonde (EPMA)**

Um eine genaue Bestimmung des Aufbaus von Oxidschichten zu ermöglichen, erfolgten am KWI der Dechema, Frankfurt am Main, WDX-Mappings an Querschliffen von Oxidschichten (Bild 5.29). Es wurde dazu eine JEOL JXA-8100 Mikrosonde mit 5 Spektrometern (ebenfalls von JEOL) verwendet.

#### **4.5.6 Augerelektronenspektroskopie (AES)**

Tiefenprofile von Oxidschichten wurden mit AES an einem Augerelektronenspektrometer Microlab 310F mit Feldemissionskathode am Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, erstellt. Die Anregung der Augerelektronenbildung erfolgte mit 10keV Primärelektronen. Für das Absputtern der Oberflächen kamen 3keV Argonionen zum Einsatz, wobei sich die mittleren Abtragsraten auf etwa 0,3nm/s beliefen. Die Proben wurden während des Sputterns rotiert, um topographische Einflüsse auszuschließen. Zur besseren Detektierungen von Mn in Anwesenheit von Fe und Cr wurden Kalibrierungsmessungen an einem Fe50Mn-Standard durchgeführt.

#### **4.5.7 Rückstreuелеktronen-Beugung (EBSD)**

Mittels EBSD können in einem REM die Orientierungen in einem Polykristall durch die räumliche Intensitätsverteilung rückgestreuter Elektronen detektiert werden. Die Auswertesoftware weist jeder Orientierung eine spezifische Farbe zu. So entstehen vielfarbige Aufnahmen, die die Bestimmung von Texturen, Kleinwinkelkorngrenzen oder Subkornstrukturen ermöglichen. Es wurde ein TLS EBSD System der Firma EDAX verwendet. Alle Messungen erfolgten an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Werkstoff- und Fügetechnik.

#### **4.5.8 Focussed Ion Beam (FIB)**

Um Dispersoide abzubilden, wurde FIB-Mikroskopie angewendet. Ähnlich einem REM wird statt eines Elektronenstrahls die polierte Probenoberfläche mit einem Ga-Ionenstrahl beschossen und die Bildinformation aus Sekundärelektronen gewonnen. Die Messungen wurden an einem FEI 205 mit einer Beschleunigungsspannung von 30kV an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Werkstoff- und Fügetechnik, vorgenommen.

#### 4.5.9 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Klärung des Oxidschichtaufbaus und feinsten Gefügemorphologien wurden am Institut für Metallphysik, Montanuniversität Leoben, Österreich, höchstauflösende Hellfeld-Aufnahmen mit TEM erstellt. Es wurde ein Philips CM12 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und einem EDX-Analysensystem Genesis mit einem Leichtelement-EDX-Detektor Sapphire der Firma EDAX zur Erstellung von Line-Scans verwendet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Alle im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an ferritischen FeCr-Interkonnektoren (Tabelle 4.1) orientieren sich an einem für eine SOFC-APU (Kapitel 3.3.2) definierten Lastenheft (Tabelle 5.1).

**Tabelle 5.1:** Lastenheft in Anlehnung an Entwicklungsvorgaben für ferritische FeCr-Interkonnektoren in einer APU [140]. <sup>\*)</sup> ist in [140] nicht referenziert; stellt jedoch einen für die Heizrate typischen Maximalwert dar.

Parameter	Werte
Anodengaszusammensetzung (Einlass)	CPOX-Atmosphäre (Tabelle 4.2)
Anwendungstemperatur	850°C
Mittlere Heizrampe bei Zyklierung	bis 100K/min <sup>*)</sup>
Schwellwert für Kriechbeständigkeit bei 850°C	mindestens 10MPa
Blechstärke Interkonnektor	0,5mm

### 5.1 Hochtemperaturkorrosion

Die Korrosionsbeständigkeit von FeCr-Interkonnektorlegierungen für SOFC Anwendungen wurde in den vergangenen gut 10 Jahren eingehend untersucht. Eine Reihe von Arbeiten beschäftigte sich mit dem Aufbau von Oxidschichten nach Auslagerung in Kathodengas (Luft), in meist mit Argon verdünnten Anodengasgemischen bzw. in reinem Wasserstoff mit unterschiedlichem pH<sub>2</sub>O oder in Dualgasatmosphäre [37, 43, 86, 141, 142, 143, 144]. Es zeigt sich, dass Oxidschichten mit Duplexaufbau entstehen. Innen bildet sich eine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht, außen eine Cr<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub>-Spinellschicht.

Wenige Arbeiten jedoch befassen sich mit zyklischer Oxidation [125, 145] oder Auslagerung in realen Atmosphären [146] bzw. geben Aufschluss über die Nukleation und den Aufbau von Oxidschichten. Diese Aspekte sollen im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen. Einflüsse durch Reaktivelemente wie Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Mn werden an ITM, ITM14 und Crofer untersucht. Am Ende des Kapitels wird anhand eines einfachen Experiments erläutert, welche Wirkung Reaktivelemente auf das Oxidationsverhalten dünnster Interkonnektorfolien haben.

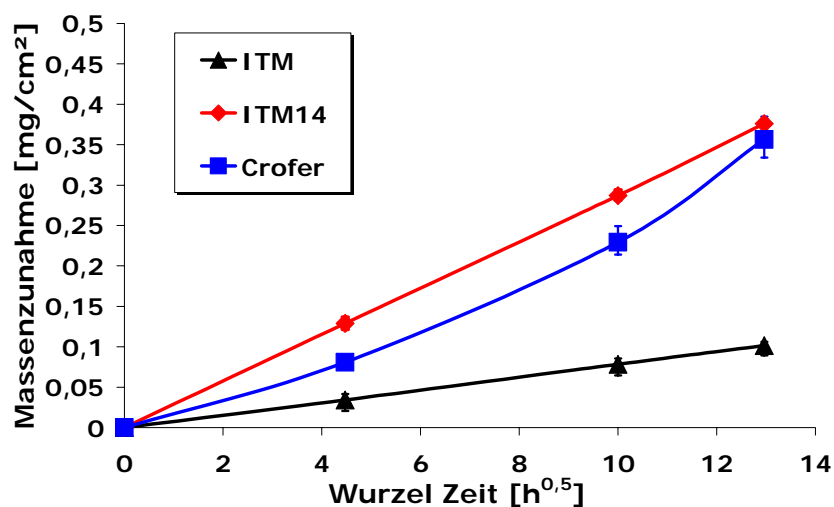
### 5.1.1 Oxidschichtnukleation

Fundamental für den optimalen Aufbau einer Oxidschicht ist das Verständnis ihrer Nukleation, da es möglich wird, durch gezielte Voroxidation in spezifischen Atmosphären, Keimbildung zu fördern und so eine gut schützende Oxidschicht aufzubauen. Im folgenden Abschnitt werden die Einflüsse durch die Fahrweise während der Oxidation (isotherm oder zyklierend), die Aufheizrampe, die Gefügemorphologie des Substrats und die Feuchte der Atmosphäre dargelegt und diskutiert.

#### 5.1.1.1 Kathodengas

##### 5.1.1.1.1. Zyklischer Test bis 168h

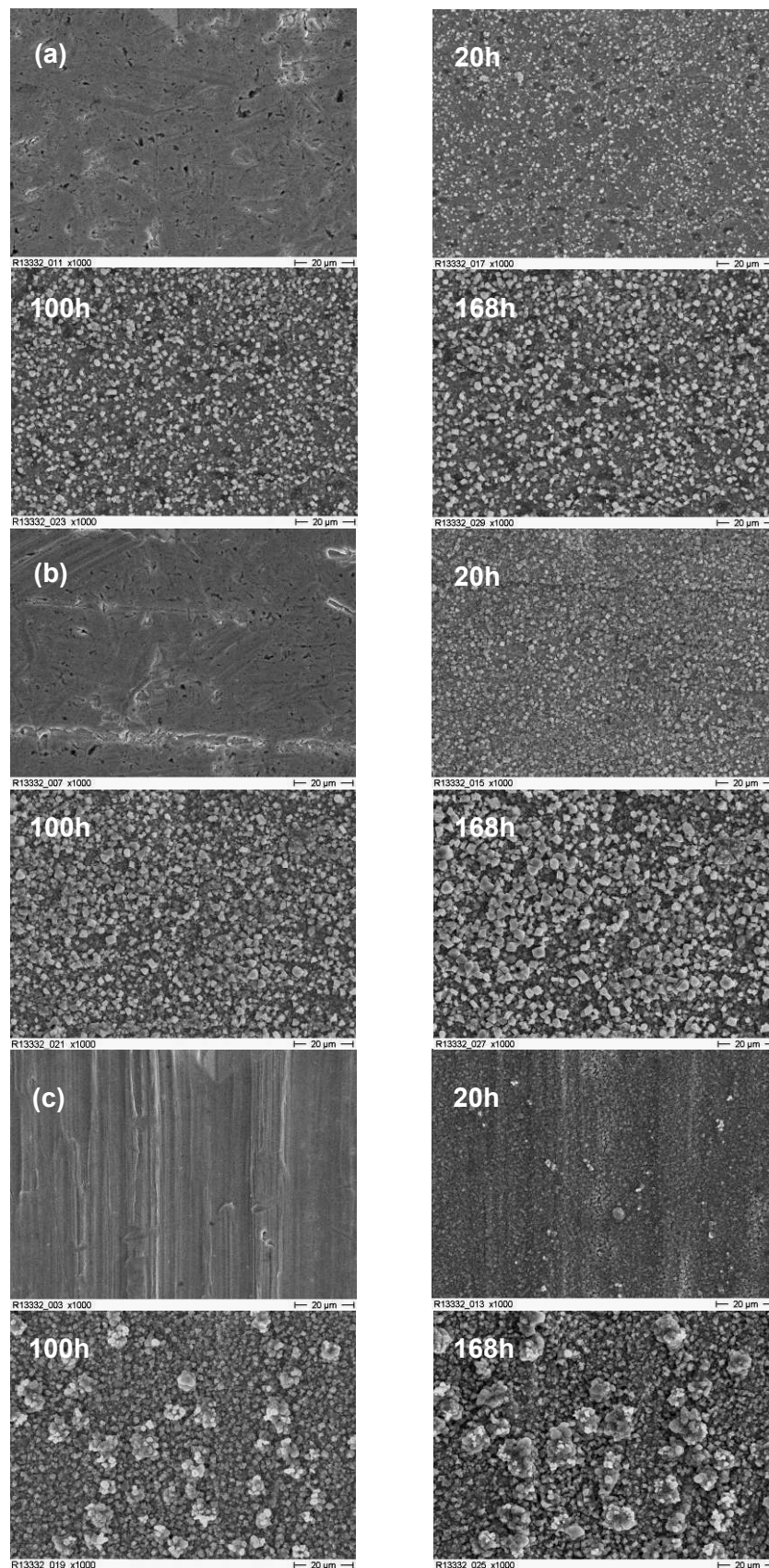
In Bild 5.1 sind die Massenzunahmen von ITM, ITM14 und Crofer nach 20h, 100h und 168h, gleichbedeutend mit 5, 20 und 42 Thermozyklen, gegen die Wurzel Zeit dargestellt. Die Messabweichungen sind gering und entsprechen im Mittel etwa der Größe der Symbole. Keines der Materialien zeigte Schichtabplatzungen. ITM und ITM14 haben unter Nichtberücksichtigung verstärkter Massenzunahme während Keimbildung und -wachstum eindeutig parabolisches Oxidschichtwachstum, die Wachstumskonstanten liegen bei  $k_p=1,7 \cdot 10^{-14} \text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  (ITM) sowie  $k_p=2,3 \cdot 10^{-13} \text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  (ITM14). Die Massenzunahme von Crofer ist leicht "superparabolisch". Nach 168h entspricht sie etwa jener von ITM14.



**Bild 5.1:** Zyklische Kathodengasoxidation bei 850°C über 42 Thermozyklen (168h).

Nach 20h (5 Zyklen) hat sich auf allen Legierungen eine sehr dünne Oxidschicht gebildet. Aus ihr wachsen dickere Oxidpartikel, die eine Größe von etwa 0,5-2µm aufweisen (Bild 5.2). Auf ITM14 und Crofer sind diese bereits nahezu vollständig zusammengewachsen. Die Partikel auf ITM sind hingegen voneinander getrennt. Mit Fortdauer der Auslagerung wachsen die Kristallite auf ITM und auf ITM14 gleichmäßig weiter, auf ITM jedoch langsamer als auf ITM14.





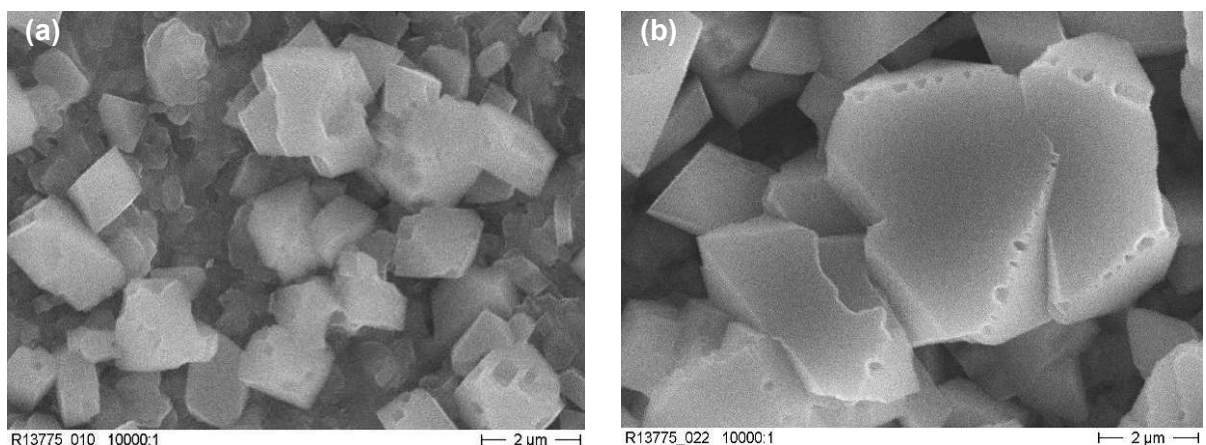
**Bild 5.2:** REM-Aufnahmen (SE-Kontrast) von jeweils derselben Stelle auf (a) ITM, (b) ITM14 und (c) Crofer nach zyklischer Auslagerung bei 850°C in Kathodengas; die Bilder jeweils links oben kennzeichnen die blanke, nicht oxidierte Oberfläche.

Die Oxidschichtoberfläche auf Crofer zeigt ein anderes Bild. Lokal kommt es zum Wachstum pustelartiger Erhebungen. Pusteln, die sich nach 100h oder 25 Thermozyklen gebildet haben, vergrößern sich weiter. Auf den Flächen zwischen den Pusteln entstehen hingegen mit weiterer Oxidation keine neuen Partikel (Bild 5.2(c)-168h).

Während die Oxidpartikel auf der übrigen Oberfläche kaum ihre Größe verändern, bilden sich neue, sehr feine Kristallite auf den bereits vorhandenen Pusteln aus. Wegen ihrer exponierten Position erscheinen diese in den REM-Aufnahmen heller.

Aufgrund der Größe der aus der Oberfläche emporwachsenden Partikel auf ITM14 (bis  $5\mu\text{m}$ ) und der Pusteln auf Crofer (etwa  $10\mu\text{m}$ ) kann mittels EDX-Analyse eine Aussage über deren chemische Zusammensetzung gemacht werden. Sie lässt den Schluss zu, dass sich ein  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell mit annähernd der Stöchiometrie  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$  gebildet hat.

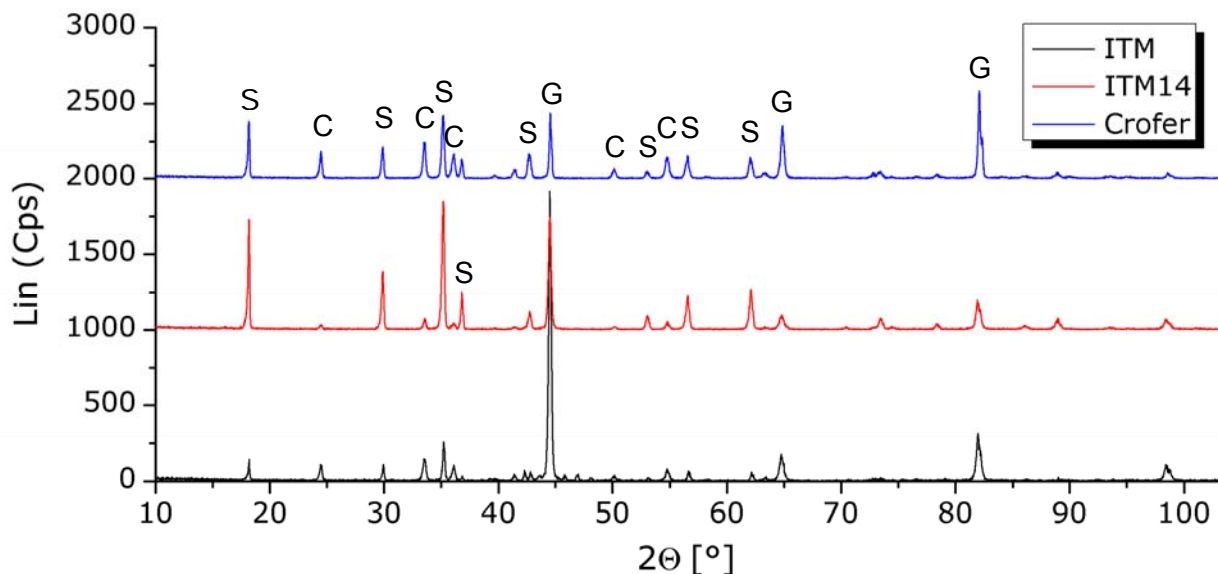
Bild 5.3 zeigt einen Größenvergleich der  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ -Kristallite von ITM (links) und ITM14 (rechts) nach 168h Oxidation. Durch den höheren Mn-Gehalt können sich deutlich größere Partikel auf ITM14 bilden. Kanten und Ecken mancher exponierter Kristallite sind nach dieser Auslagerungsdauer leicht ausgehöhlt, was auf Abdampfung hindeutet.



**Bild 5.3:** REM-Aufnahmen (SE-Kontrast) der  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ -Spinell Partikel auf (a) ITM und (b) ITM14 nach 168h zyklischer Auslagerung bei  $850^\circ\text{C}$  in Kathodengas.

Um die durch das EDX erbrachten Erkenntnisse zu untermauern, erfolgten im Anschluss XRD-Untersuchungen zur Phasenanalyse der Oxidschichten (Bild 5.4) [147]. Neben den Reflexen des ferritischen Grundmaterials können die übrigen Peaks eindeutig  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  zugeordnet werden. Die Reflexe von  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinellen unterschiedlicher Stöchiometrie sind aufgrund der nahezu identischen Gitterstruktur prinzipiell gegen höhere  $2\theta$  Werte besser voneinander trennbar; dort kann aber durch die verstärkte Peakverbreiterung keine genaue Zuordnung erfolgen. Auf Basis der durch die EDX-Analyse im REM gewonnenen Erkenntnisse kann jedoch davon ausgegangen werden,

dass die Oxidschicht zwischen den emporwachsenden  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ -Partikel hauptsächlich aus  $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  aufgebaut ist.

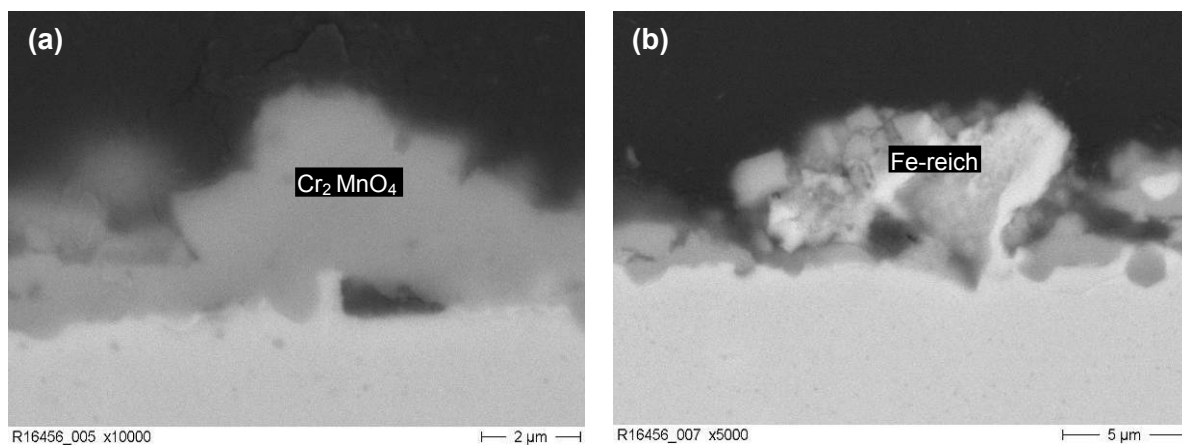
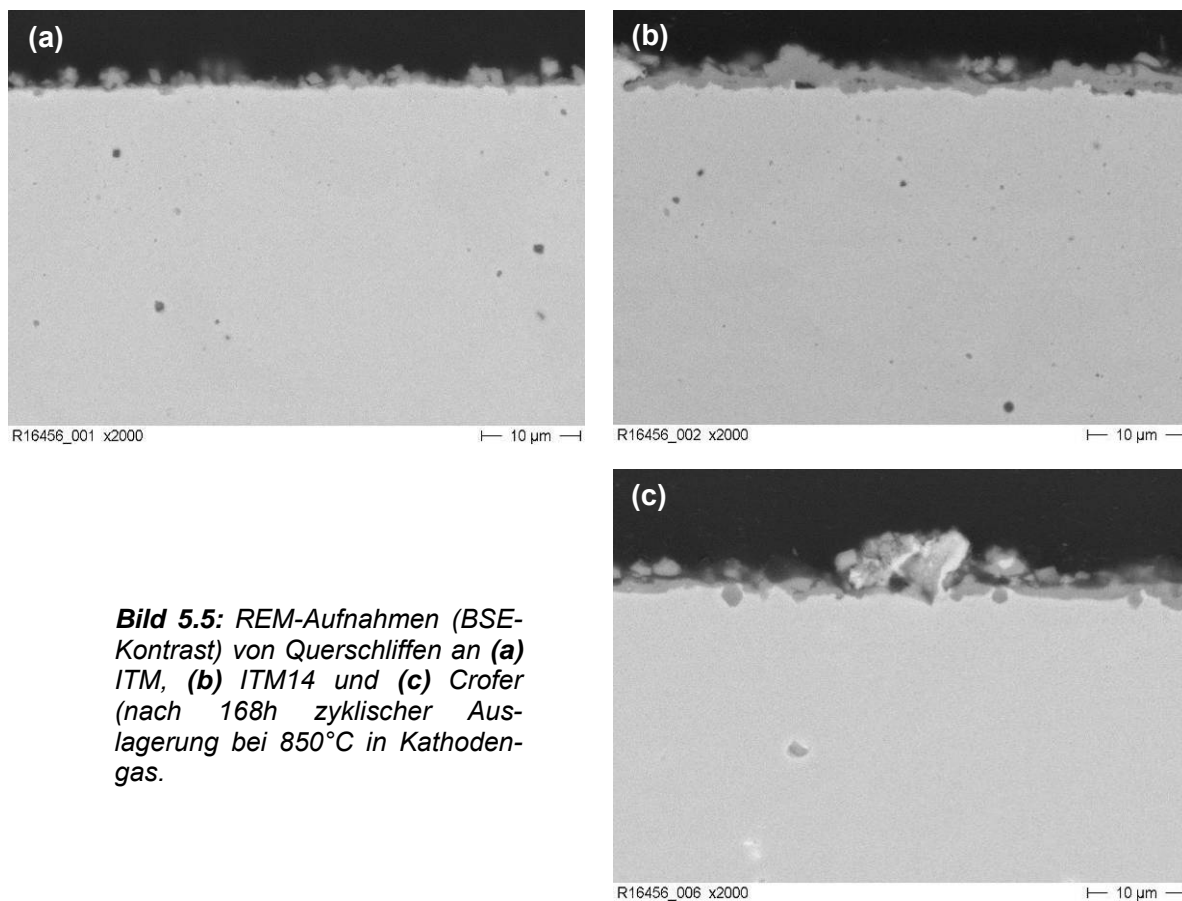


**Bild 5.4:** Diffraktogramm der Oberflächen von ITM, ITM14 und Crofer nach 168h zyklischer Auslagerung bei 850°C in Kathodengas; **S** bezeichnet den  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell, **C** das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und **G** den FeCr-Grundwerkstoff.

Anhand der Peakhöhen lässt sich, unter Vernachlässigung möglicher Texturen, eine qualitative Aussage über das Dickenverhältnis der gewachsenen Oxidschichten machen. Die Peakhöhen implizieren, dass auf ITM der dünnste  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell gewachsen ist und dass sich  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf Crofer eindeutig stärker als auf ITM14 ausgebildet hat. Da ITM14 deutlichere  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Reflexe aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass ITM14 bei annähernd gleichen Massenzunahmen (Bild 5.1) eine dickere  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinellschicht ausprägt als das bei Crofer der Fall ist.

In Bild 5.5 sind die Oxidschichten von ITM, ITM14 und Crofer im Querschliff dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich auf allen drei Legierungen eine sehr unregelmäßige, facettierte Oxidschicht ausgebildet hat. Auf ITM sind einzelne Kristallite erkennbar, dazwischen ist der Werkstoff von einer dünnen Oxidhaut umgeben. Bei ITM14 und Crofer sind die Schichten deutlich dicker.

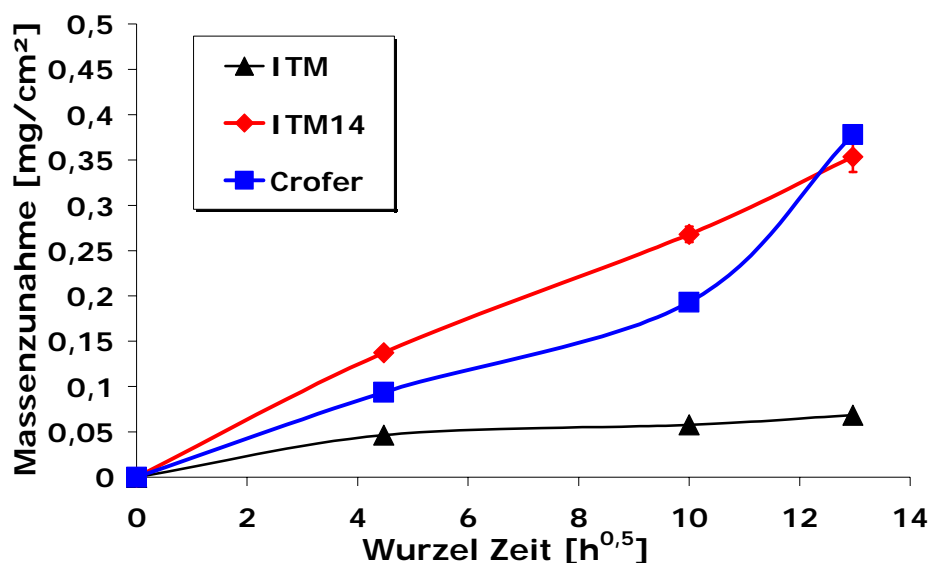
Die dickeren Oxidbereiche auf ITM14 können eindeutig als  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$  identifiziert werden (Bild 5.6). In den Pusteln auf Crofer kann auch Fe in großen Mengen festgestellt werden. Möglicherweise liegt es in Form eines FeCr-Spinells vor, der durch Diffraktometrie von  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  nicht unterschieden werden kann.



## 5.1.1.1.2. Isothermer Test bis 168h

Um nachzuweisen, ob die Heizrate bzw. die Zyklierung einen Einfluss auf die Oxidschichten hat, wurde auch ein isothermer Oxidationsversuch in Kathodengas bei 850°C bis 168h durchgeführt. Die Proben wurden wie im zyklischen Versuch heiß eingebaut. Für die Nukleationsphase, d.h. die ersten vier Stunden, herrschen somit die gleichen Bedingungen vor.

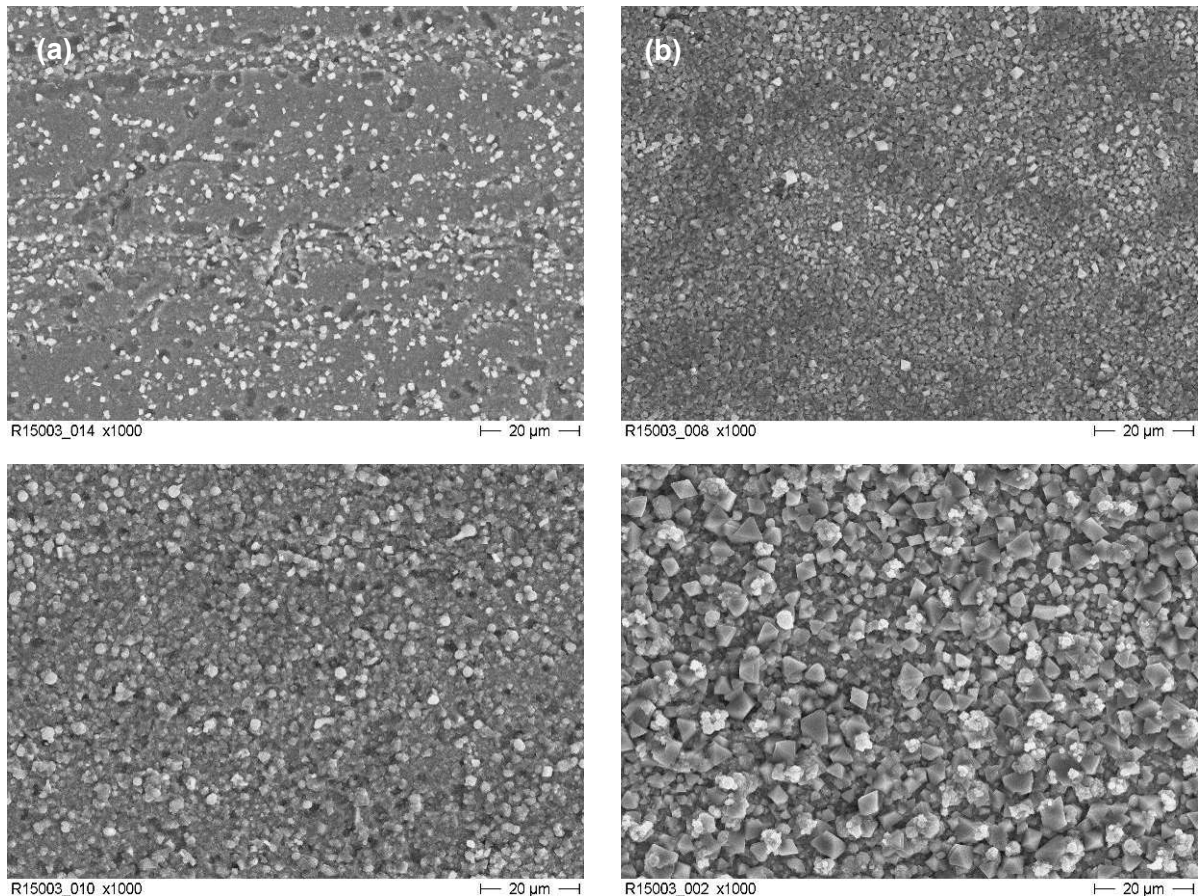
Die Massenzunahmen bei allen Materialien sind mit jenen des zyklischen Versuchs vergleichbar (Bild 5.7). Die beiden Plansee Legierungen weisen über den gesamten Verlauf jedoch leicht subparabolisches Wachstum auf. Geht man jedoch von einer erhöhten Massenzunahme in den ersten Stunden der Oxidation aus, so ist das Wachstumsverhalten im Zeitraum 20-168h annähernd parabolisch und kann durch eine parabolische Wachstumskonstante  $k_p$  beschrieben werden. Man kann ein  $k_{p20-168h} = 9,3 \cdot 10^{-16} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  (ITM) sowie  $k_{p20-168h} = 8,8 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  (ITM14) errechnen. Es handelt sich um geringere Werte als sie bei der zyklischen Oxidation ermittelt wurden. Insbesondere für ITM liegt  $k_{p20-168h}$  gut eine Größenordnung darunter und die Massenzunahme nach 168h etwa 30% unter dem korrespondierenden Wert.



**Bild 5.7:** Isotherme Kathodengasoxidation bei 850°C (168h).

Für Crofer kann keine parabolische Wachstumskonstante bestimmt werden, da es ebenso wie bei der zyklischen Auslagerung gegen Ende der Oxidation einen „superparabolischen“ Verlauf in der Massenzunahme zeigt. Auf Crofer bildeten sich, anders als bei der zyklischen Oxidation im Kathodengas, jedoch keine Pusteln aus. Die Kristallite sind aber verglichen mit dem zyklischen Versuch nach 168h (Bild 5.2(c)) deutlich größer. Das Wachstum der  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ -Spinelle erscheint gleichmäßiger, auch wenn sich hier ebenso

lokal feine Partikel auf den Kristalliten bilden (Bild 5.8). Man kann davon ausgehen, dass diese Partikel für die beschleunigte Massezunahme gegen Ende des Versuchs verantwortlich sind. Auf ITM wachsen die  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ -Kristallite, verglichen mit dem zyklischen Test, gleichmäßiger und dichter auf.



**Bild 5.8:** REM Aufnahmen (SE-Kontrast) von (a) ITM und (b) Crofer nach isothermer Auslagerung bei 850°C in Kathodengas, nach 20h (oben), 168h (unten).

Verschiedene Autoren haben Pustelbildung auf ferritischen Interkonnektorlegierungen nach Oxidation an Luft beobachtet. Jian et al. [41] berichten beispielsweise von Aufwüchsen, die die Korngrenzen des Grundwerkstoffes säumen. Huang et al. [148] haben an Crofer in Luft die Bildung von Fe-reichen Pusteln beobachtet.

Eine mögliche Erklärung für die Bildung von Pusteln auf Crofer nach zyklischer Oxidation können Risse in der Oxidschicht sein, die den Transport von Mn an die Oxidschichtoberfläche und Ausheilung in Form von verstärkter CrMn-Spinellbildung ermöglichen. Rissbildung im Oxid kann durch Kriechen oder Relaxieren von Wachstums- spannungen an der Grenzfläche Metall/Oxid auftreten.

Wie in Kapitel 3.8.4 erörtert, können Zugaben von Reaktivelementen (RE) zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Oxidschichten führen [55].



In der vorliegenden Literatur werden elementare RE-Zugaben, wie das durch La bei Crofer der Fall ist, und Beimengungen von RE-Oxiden, wie  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , bei ITM und ITM14, in ihrer Wirkung auf die Haftfestigkeit von Oxidschichten nicht unterschieden. Lediglich Stringer et al. bemerken in [60], dass Oxiddispersionen mindestens so effektiv sind wie elementare Zugaben.

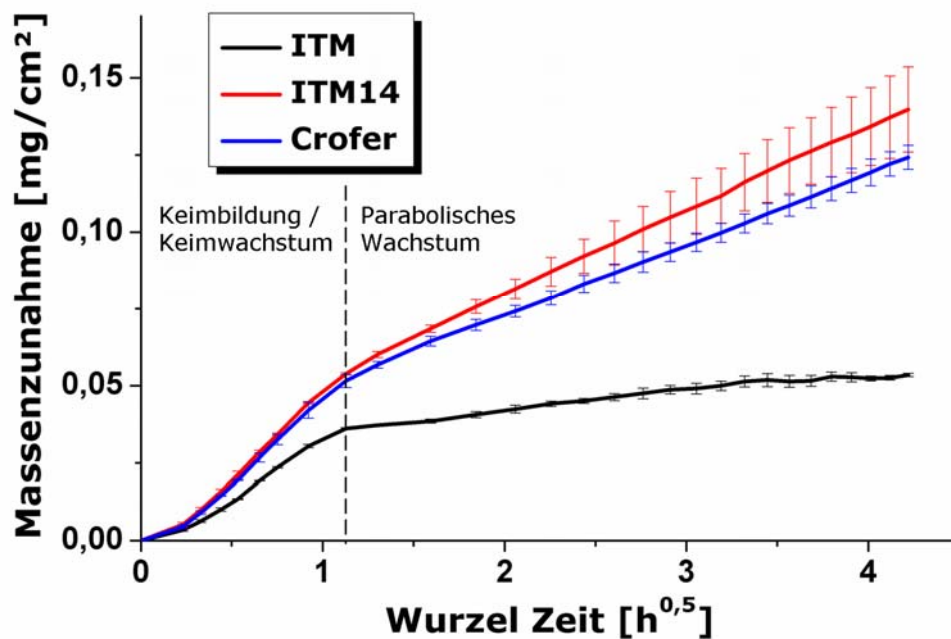
Warum auf Crofer Pusteln wachsen, auf ITM und ITM14 jedoch nicht, könnte in der durch das mechanische Legieren sehr feinen und homogenen Verteilung der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Dispersoide begründet liegen.

Zudem ist der Unterschied in der thermischen Ausdehnung zwischen dem Grundwerkstoff und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $9,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  im Bereich  $25\text{-}1000^\circ\text{C}$  [122]) bei Crofer mit  $12,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  [149] gut  $0,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  höher als bei ITM bzw. ITM14 [34]. Diese höhere CTE-Differenz könnte zusätzlich eine Auswirkung auf mögliche Rissbildung in der Oxidschicht haben.

#### 5.1.1.1.3. TGA bis 20h

Um ein besseres Verständnis über die Oxidschichtnukleation gewinnen zu können, wurden neben den beschriebenen zyklischen und isothermen Oxidationsversuchen auch Messungen in einer TGA durchgeführt, wie dies beispielsweise auch von Geng et al. [42] an metallischen Interkonnektoren beschrieben wird. Anders als bei den Oxidationsexperimenten im Rohrofen wurden die Proben hier kalt eingebaut und mit einer Heizrampe von  $15\text{K}/\text{min}$  auf Temperatur gebracht. Es dauerte also etwa 1h, um die Proben auf  $850^\circ\text{C}$  zu heizen. Da durch den Auftriebseffekt während des Aufheizens ein Fehler bei der Masseaufzeichnung entsteht, wurde das Erreichen der Solltemperatur als Nullpunkt der Messaufzeichnung definiert. Die TGA-Proben wurden zur Kontrolle jeweils zusätzlich vor und nach der TGA-Fahrt auf einer Laborwaage gewogen.

Es wurde jeweils eine Probe von ITM, ITM14 und Crofer zuvor mit einer  $1\mu\text{m}$  Diamantpaste poliert, um auch einen etwaigen Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Oxidation zu berücksichtigen. Da bei keiner Legierung dadurch eine veränderte Massenzunahme beobachtet wurde, wurden die Messungen mit in die in Bild 5.9 dargestellte Versuchsauswertung aufgenommen. Darin sind die Massenzunahmen inklusive der Messschwankungen von jeweils 3 oder 4 Proben über einen Zeitraum von etwa 20h dargestellt.



**Bild 5.9:** Oxidschichtnukleation in einer TGA über etwa 20h in Kathodengas bei 850°C.

Der Versuch zeigt, dass bei allen Legierungen nach gut 1,5h Auslagerung auf Temperatur die Oxidschichtkeimbildung abgeschlossen ist und sich fortan parabolisches Wachstum einstellt; die korrespondierenden  $k_p$  sind in Tabelle 5.2 dargestellt. ITM14 und Crofer, denen in etwa die gleichen Mengen an Mn zulegiert sind, haben in der Keimbildungsphase sehr ähnliche Massenzunahmen. Zu Beginn der Wachstumsphase nimmt ITM14 mehr an Masse zu, was auch mit den Resultaten des zyklischen und isothermen Oxidationsversuchs (Bild 5.1 und Bild 5.7) in guter Übereinstimmung ist.

#### 5.1.1.1.4. Diskussion Oxidschichtnukleation in Kathodengas

##### *Massenzunahmen im Vergleich*

Vergleicht man die parabolischen Wachstumskonstanten aller 3 Versuche (Tabelle 5.2), so fällt auf, dass unter Vernachlässigung der Nukleationsphase im TGA-Versuch sowie im isothermen Oxidationsversuch geringere parabolische Wachstumskonstanten als im zyklischen Oxidationsversuch bestimmt werden können. Besonders groß ist dieser Unterschied bei ITM. Das ist darauf zurückzuführen, dass hier der Anteil der Nukleation an der gesamten Massenzunahme am größten ist.



**Tabelle 5.2:** Parabolische Wachstumskonstanten  $k_p$  nach Nukleationsversuchen in Kathodengas (Luft) bei 850°C; für die rechten beiden Spalten wurde die Massenzunahme während der Nukleation nicht berücksichtigt.

Legierung	$k_p$ (g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> s) zyklisch bis 168h	$k_p$ (g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> s) isotherm 20 bis 168h	$k_p$ (g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> s) TGA 1,7 bis 20h
ITM	$1,7 \cdot 10^{-14}$	$9,3 \cdot 10^{-16}$	$4,6 \cdot 10^{-15}$
ITM14	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$8,8 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
Crofer	n. bestimmbar	n. bestimmbar	$8,0 \cdot 10^{-14}$

Berücksichtigt man auch bei der zyklischen Oxidation eine verstärkte Massenzunahme während der Nukleation, wird aus dem streng parabolischen Wachstum (Bild 5.1) im zyklischen Versuch bei ITM und ITM14 ein leicht „superparabolisches“ Wachstum. Das im Unterschied zur isothermen Oxidation dort auftretende irreguläre und lokale Aufwachsen der Cr<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>-Kristallite (vgl. Bild 5.2) kann dafür verantwortlich gemacht werden.

Die Differenz im  $k_p$ -Wert zwischen der isothermen (168h) und der TGA-Oxidation (20h) kann auf Abdampfung von Cr-Spezies zurückgeführt werden (vgl. Bild 3.13, Verlauf 0AF). Konkret kann bis 168h ein Massenverlust von 0,02 bis 0,025mg/cm<sup>2</sup> berechnet werden; Werte, die in guter Übereinstimmung mit von Stanislawski et al. [30] publizierten Daten stehen.

Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass sich nach etwa 1,5h Keimbildungs- und Keimwachstumsphase auf allen Legierungen parabolisches Schichtwachstum einstellt. Ab etwa 20h können im Falle zyklischer Oxidation lokalisiert Cr<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>-Kristallite wachsen, die allgemein zu einer „superparabolischen“ Massenzunahme führen. Bei Crofer kommt es zur Bildung von Pusteln, die aus vielen kleinen Kristalliten aufgebaut sind, und worauf wiederholt wachstumsfähige Partikel entstehen. Diese Pusteln sind vermutlich auf Rissbildung in der Oxidschicht zurückzuführen, welche einen beschleunigten Transport von oxidschichtbildender Spezies ermöglichen.

Bei der isothermen Oxidation ist nur auf Crofer ein „superparabolisches“ Wachstum zu beobachten. Es ist davon auszugehen, dass dafür Rissbildung aufgrund relaxierender Wachstumsspannungen an der Grenzfläche Metall/Oxid der maßgebliche Mechanismus ist. Bei ITM und ITM14 wird angenommen, dass es zu geringeren Wachstumsspannungen kommt und keine Relaxation erfolgt; Pustelbildung konnte nicht beobachtet werden.

### *Einfluss und Wirkung von Mn*

ITM, dem nur einige 100ppm Mn zulegiert sind, zeigt in Bild 5.9 sowohl in der Nukleationsphase als auch danach geringere Massenzunahmen als ITM14 oder Crofer. Das impliziert, dass die Mengen an Mn prinzipiell für die Unterschiede im Oxidationsverhalten entscheidend sind. Gemäß dieser Annahme müsste jedoch Crofer mit 0,4Gew% Mn eine stärkere Massenzunahme als ITM14 aufweisen, was jedoch, wie Bild 5.9 dokumentiert, nicht der Fall ist.

Durch XRD-Analysen (Bild 5.4) wurde bereits nachgewiesen, dass sich, wenn auch in unterschiedlichen Mengen, auf allen Legierungen sowohl  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , als auch ein CrMn-Spinell bildet. Es zeigt sich demnach, dass es bei den hier untersuchten FeCr-Legierungen für die Bildung eines CrMn-Spinells unerheblich ist, ob die Interkonnektorlegierung 4000ppm oder nur einige 100ppm Mn enthält.

In guter Übereinstimmung mit Literaturdaten (wie z.B. in [43]) verdeutlichen AES-Tiefenprofile, dass an der Oberfläche des Oxids ein CrMn-Spinell und darunter eine Schicht aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entstanden sind. Aus der Sputterzeit beim Erstellen des Tiefenprofils lassen sich konkret auf ITM nach 20h TGA-Oxidation an Luft Schichtstärken von etwa 100nm für  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bzw. 200nm für den CrMn-Spinell abschätzen.

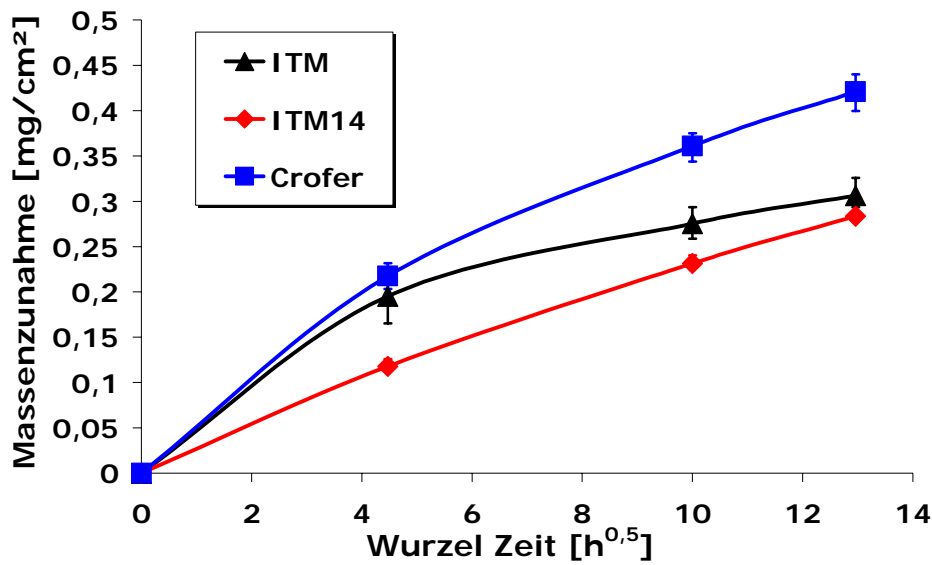
Die meisten in der SOFC-Entwicklung verwendeten FeCr-Interkonnektorlegierungen haben einige Zehntelprozent Zugaben an Mn; die Gründe dafür wurden bereits in Kapitel 3.7.2 erläutert. Die einzige neben dem ITM zum Einsatz kommende FeCr-Legierung, die weniger als ein Zehntelprozent Mn enthält, ist E-Brite von ATI Allegheny Ludlum (USA). Dem Hersteller gemäß enthält es typischerweise 500ppm [150], Stansilowski et al. [30] geben 400ppm an. Ihr Mn-Gehalt ist somit vergleichbar mit ITM. Mehrere Quellen bestätigen hingegen, dass auf E-Brite bei Oxidation an Luft kein CrMn-Spinell wächst. Neben REM Aufnahmen wird das auch tlw. durch Diffraktogramme dokumentiert [42, 30].

Chemisch unterscheiden sich ITM und E-Brite nur dadurch, dass bei ITM auch Ti und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zulegiert sind. In [42] wird vermutet, dass die Zugabe von Ti das Auswärtsdiffundieren von Mn durch die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht verbessert. Möglich ist auch, dass die Beimengungen von RE-Elementen wie La oder Y, die zu einem mehrheitlich nach außen gerichteten Wachstum von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  führen und in ITM, ITM14 und Crofer enthalten sind, den Transport von Mn im  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fördern. Eine weitere Ursache, die die Diffusion von Mn durch die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht begünstigen könnte, ist eine feinkörnigere  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht auf ITM oder ITM14, die vermutlich auf das mechanische Legieren und damit feinste Verteilen von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zurückzuführen ist. Der Mn-Transport entlang von Oxidschichtkorngrenzen könnte beschleunigt ablaufen, was eine plausible Erklärung für die verstärkte Massenzunahme von ITM14 gegenüber Crofer, wie in Bild 5.9 darstellt, ist.

### 5.1.1.2 Anodengas

#### 5.1.1.2.1. Zyklischer Test in befeuchtetem Anodengas bis 168h

In Bild 5.10 sind die Massenzunahmen von ITM, ITM14 und Crofer nach 20h, 100h und 168h, gleichbedeutend mit 5, 20 und 42 Thermozyklen, gegen die Wurzel Zeit dargestellt. Das verwendete Anodengas (Tabelle 4.2) wurde mit 3,9% H<sub>2</sub>O befeuchtet. Genauere Angaben zum Messprozedere finden sich in Kapitel 4.2.3.1.

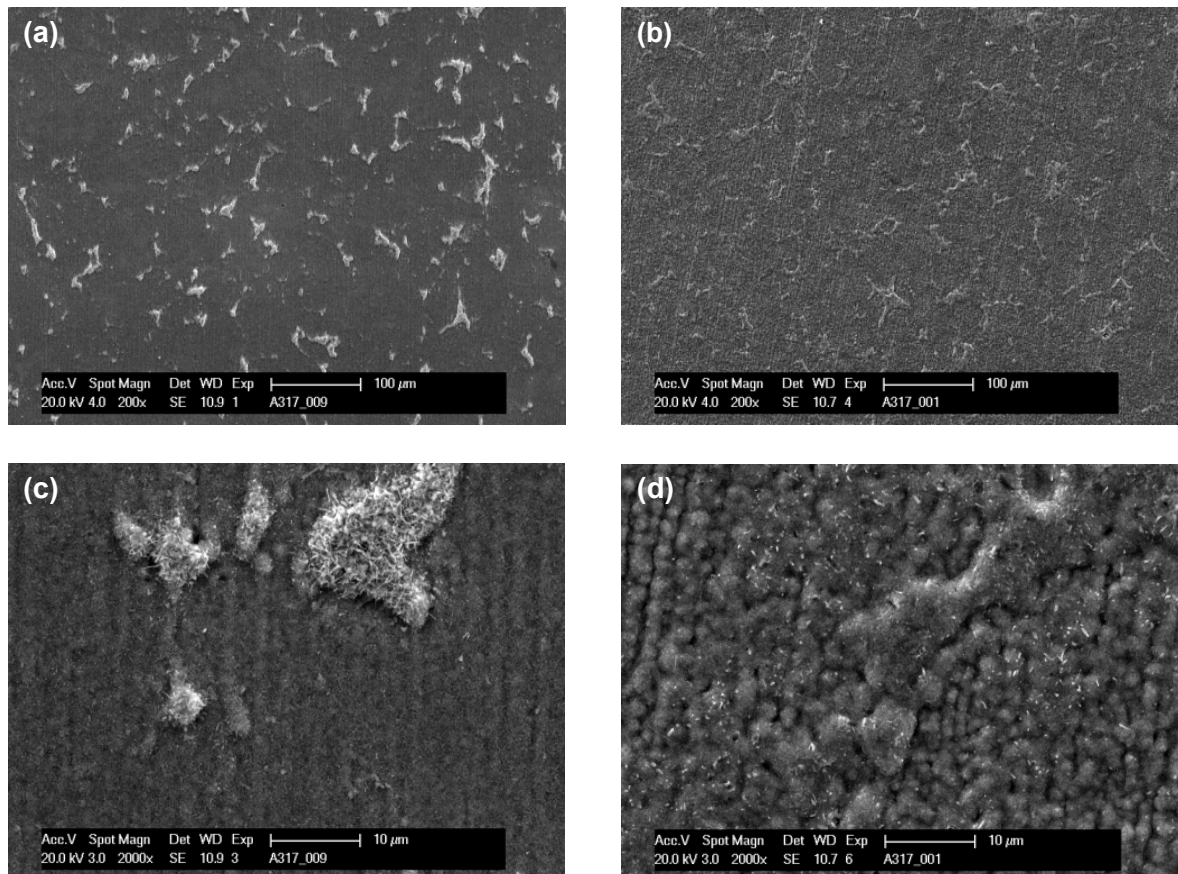


**Bild 5.10:** Zyklische Oxidation bei 850°C über 42 Thermozyklen (168h) in mit 3,9% H<sub>2</sub>O befeuchtetem Anodengas.

Anders als beim vergleichenden Versuch in Kathodengas (Bild 5.1, Kapitel 5.1.1.1.1) zeigt ITM eine deutlich verstärkte Massenzunahme. Insbesondere in den ersten 20h der Oxidation ist der Anstieg gut einen Faktor fünf höher, danach verringert sich die Massenzunahme und ITM hat fortan das geringste Wachstum. Crofer hat entgegen der zyklischen Kathodengasoxidation eine subparabolische Massenzunahme, ähnlich ITM, nur auf höherem Niveau. ITM14 zeigt das geringste Wachstum mit einem nur leicht subparabolischen Verlauf. Die Werte von ITM14 und Crofer sind vergleichbar mit dem zyklischen Kathodengasversuch, jedoch sind die Werte bei ITM14 niedriger, bei Crofer etwas höher.

Es wurden keine Schichtabplatzungen beobachtet. Die Messwertschwankungen waren höher als im zyklischen Kathodengasversuch, insbesondere bei ITM und Crofer, wo die Abweichungen vom parabolischen Wachstum am größten waren.

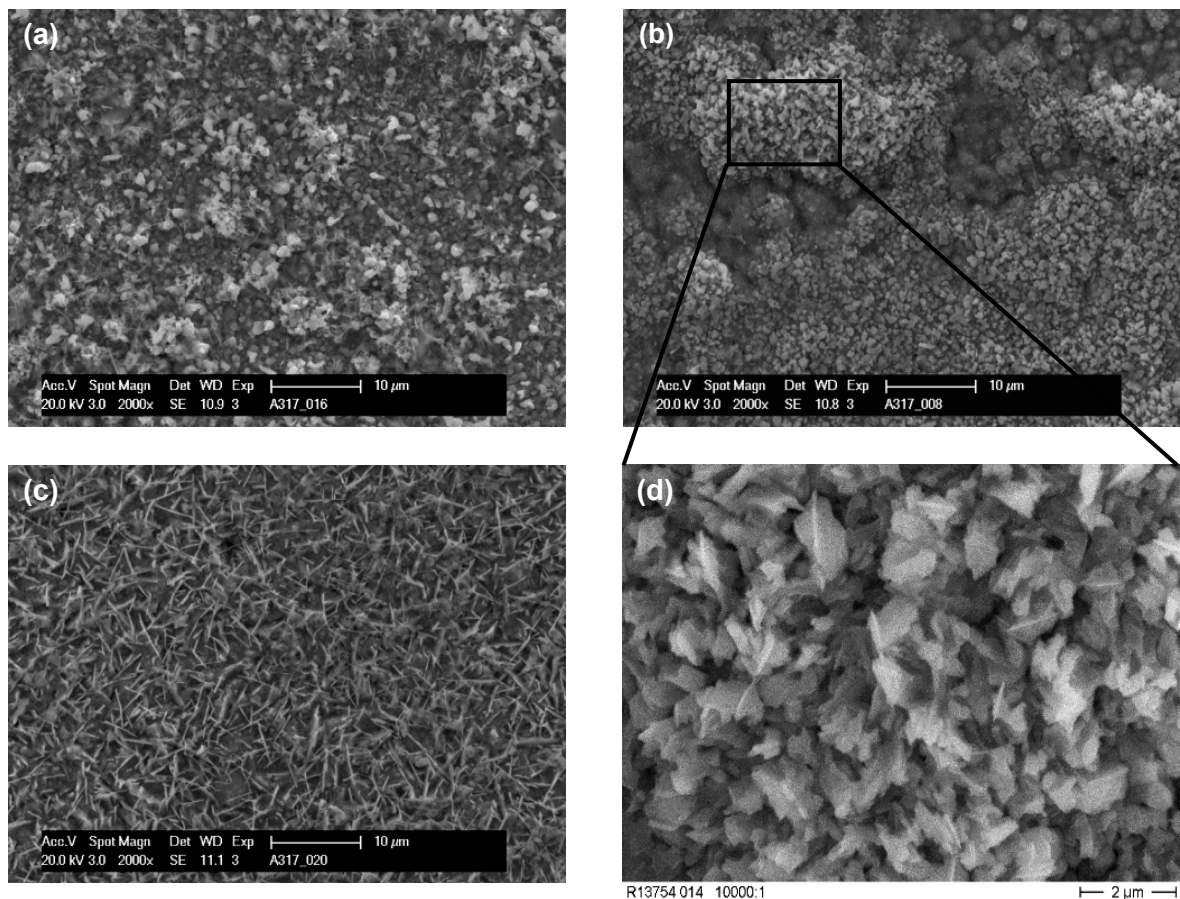
Bei allen Legierungen tritt irreguläres Oxidwachstum auf, i.e. es kommt zur Bildung einer dichten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht, auf der platten- oder nadelartige Oxide, tlw. lokal verstärkt, nukleieren können. Diese Erscheinungen sind in der Literatur bei Oxidation in  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Atmosphären an ferritischen FeCr-Legierungen vielfach dokumentiert [30, 49, 80, 95, 142, 143, 151, 152, 153].



**Bild 5.11:** REM-Aufnahmen (SE-Kontrast) von (a)(c) ITM14 und (b)(d) ITM nach 20h zyklischer Auslagerung bei 850°C in mit 3,9%  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtetem Anodengas.

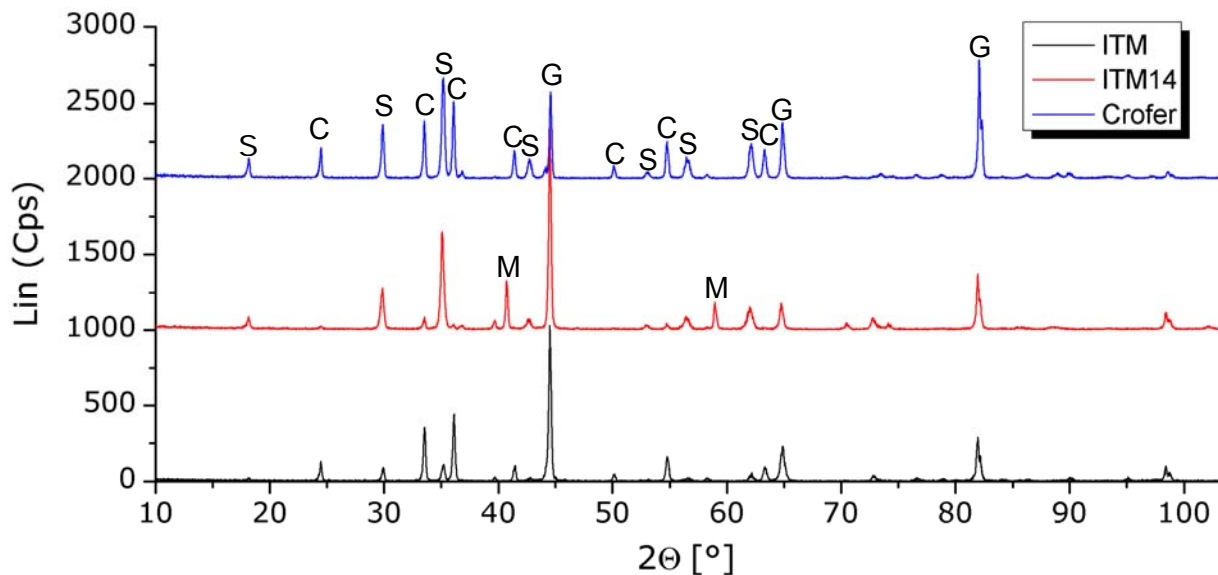
Bild 5.11 zeigt SE Aufnahmen im REM von ITM14 und ITM nach 20h. In inselartigen Bereichen ist es verstärkt zu Oxidation gekommen. Die Größe und Verteilung dieser Inseln sind für ITM und ITM14 ähnlich, jedoch sind sie bei ITM gemäß EDX-Analyse hauptsächlich aus Cr und bei ITM14 aus Cr und Mn aufgebaut. An ITM werden sie nicht auf allen Oberflächen beobachtet, was mit den vergleichsweise großen Schwankungen in der Massenzunahme in Korrelation gebracht werden kann.

Nach 168h (Bild 5.12(a) und (c)) sind die Oberflächen von ITM14 und Crofer nahezu vollständig mit irregulär wachsenden Oxiden überzogen, deren Gestalt jedoch unterschiedlich ist. Gemäß EDX ist der Anteil an Mn bei ITM14 größer als bei Crofer. Auf ITM sind die Inseln, die sich zu Beginn der Oxidation gebildet haben, breiter geworden, aber nicht miteinander verwachsen (Bild 5.12(b) und (d)). Das Oxid besteht nahezu aus reinem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , der Mn-Gehalt ist ähnlich gering wie nach 20h.



**Bild 5.12:** REM-Aufnahmen (SE-Kontrast) von (a) ITM14, (b) ITM und (c) Crofer nach 168h zyklischer Auslagerung bei 850°C in mit 3,9%  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtetem Anodengas; (d) zeigt eine Vergrößerung einer Oxidinsel auf ITM.

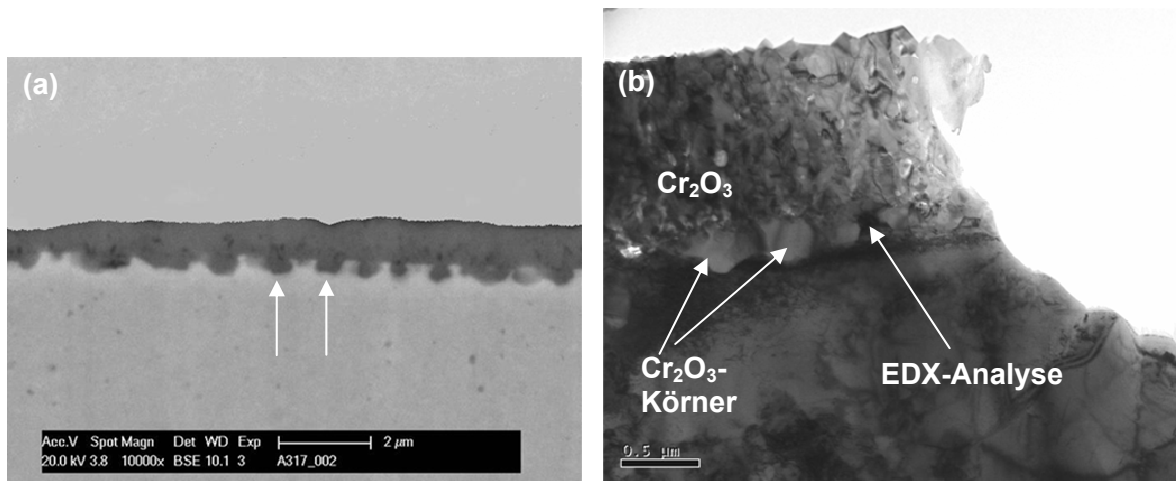
Die XRD-Untersuchungen der Oberflächen im Bild 5.13 verdeutlichen, dass wie im Kathodengas auch im befeuchteten Anodengas auf allen Legierungen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinelle entstehen. Auf ITM14 konnten nach 168h auch eindeutig zuordenbare Reflexe von MnO analysiert werden, welche die größeren Mengen an Mn bei der EDX-Messung erklären.



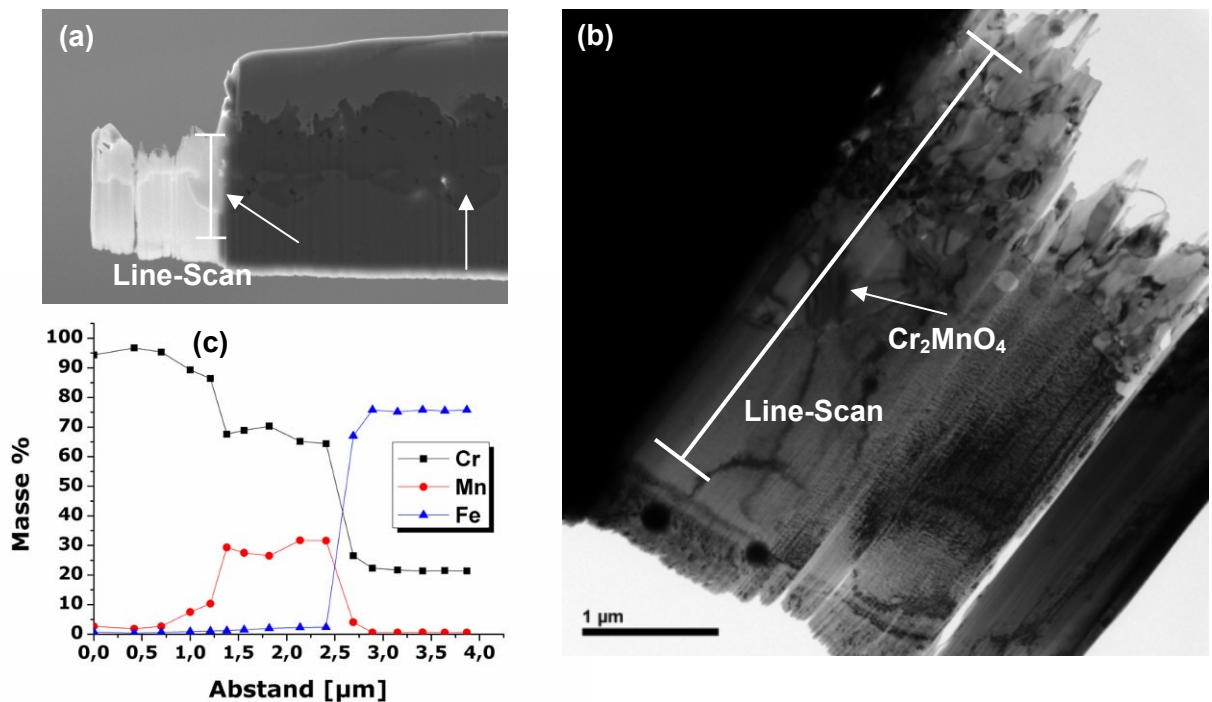
**Bild 5.13:** Diffraktogramm der Oberflächen von ITM, ITM14 und Crofer nach 168h zyklischer Auslagerung bei 850°C in mit 3,9%  $H_2O$  befeuchtetem Anodengas; **S** bezeichnet den  $Cr_{3-x}Mn_xO_4$ -Spinell, **C** das  $Cr_2O_3$ , **M** das  $MnO$  und **G** den FeCr-Grundwerkstoff.

Querschliffe der ITM-Legierungen veranschaulichen, dass nach 168h die Oxidstärken lokal zwischen 0,5µm und, in den Inselbereichen, rund 4µm schwanken. Auf Crofer bildet sich eine gleichmäßigere, jedoch hochporöse, äußere Schicht von rund 1µm Stärke (vgl. Bild 3.15).

Generell tendieren alle Legierungen nach 20h Oxidation auch zu einem nach innen gerichteten Oxidwachstum. Bild 5.14(a) zeigt, dass diese nach innen gerichteten Oxide bzw. die Matrixbereiche dazwischen eine Größe von rund 500nm haben und somit zu fein für eine EDX-Analyse im REM sind. Um festzustellen, ob es zu einer lokalen Cr-Verarmung unmittelbar unter der Oxidschicht kommt, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Bild 5.14(b) verdeutlicht, dass einzelne, vergleichsweise gröbere  $Cr_2O_3$ -Körner von der ursprünglichen Oberfläche nach innen gewachsen sind. Die Existenz solcher Körner weist auf schnellen, nach innen gerichteten Transport von Sauerstoffionen hin [154]. Die EDX-Analyse der Matrix-Zwischenräume bestätigt, dass es zu keiner Cr-Verarmung gekommen ist. In ITM und ITM14 wachsen die nach innen gerichteten Oxide mit Fortdauer der Oxidation zusammen, in Crofer hingegen bleiben diese bestehen. EDX-Line-Scan-Analysen im TEM bestätigen, dass sie bei Crofer aus  $Cr_2MnO_4$  aufgebaut sind (Bild 5.15).



**Bild 5.14:** ITM nach 20h zyklischer Auslagerung bei 850°C in mit 3,9%  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtetem Anodengas: (a) REM-Aufnahme (BSE-Kontrast), die Pfeile deuten auf nach innen gerichtete Oxide, (b) TEM-Hellfeld Aufnahme des Interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /Matrix.



**Bild 5.15:** Crofer nach 168h zyklischer Auslagerung bei 850°C in mit 3,9%  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtetem Anodengas: (a) FIB-Aufnahme der TEM-Lamelle, die Pfeile deuten auf nach innen gerichtete Oxide, (b) TEM-Hellfeldaufnahme mit Kennzeichnung der Position des Line-Scans von der FeCr-Matrix, über das nach innen gerichtete Oxidkorn, bis zum eigentlichen Oxid, (c) EDX-Line-Scan.

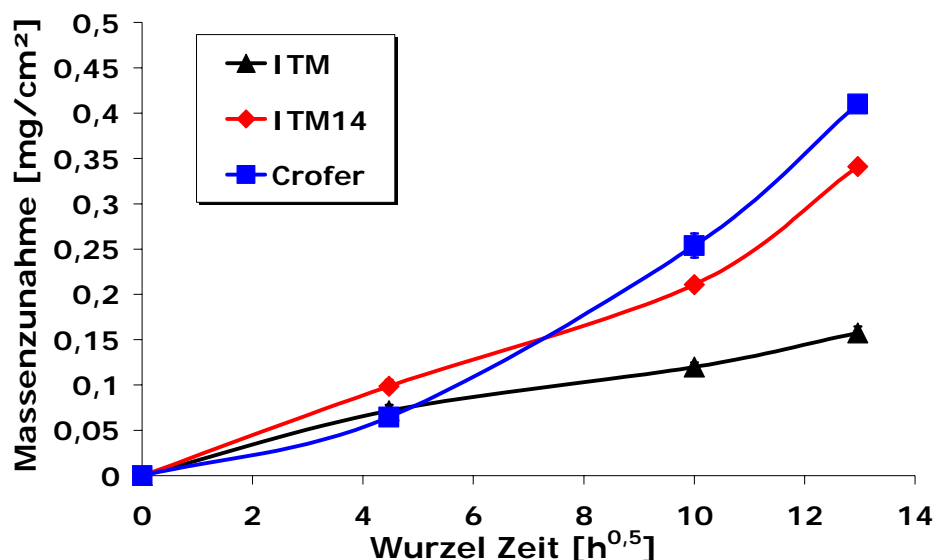


## 5.1.1.2.2. Zyklischer Test in nicht befeuchtetem Anodengas bis 168h

Es ist allgemein bekannt, dass Wasserdampf die Oxidation von Metallen beeinflusst; insbesondere führt er zur Erhöhung der Oxidationsrate bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -bildenden Legierungen [155]. Dieser Effekt wurde auch in reduzierenden Atmosphären beobachtet, wo verglichen mit Oxidation an Luft teils deutlich höhere Massenzunahmen ermittelt wurden [34]. Fergus [97], der die Einflüsse von u.a. Wasser auf die Oxidation von potentiellen Interkonnektorlegierungen zusammenfasst, gibt jedoch an, dass für hochlegierte FeCr-Legierungen, die keine reine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht ausbilden, der beschriebene Effekt nicht eintreten muss.

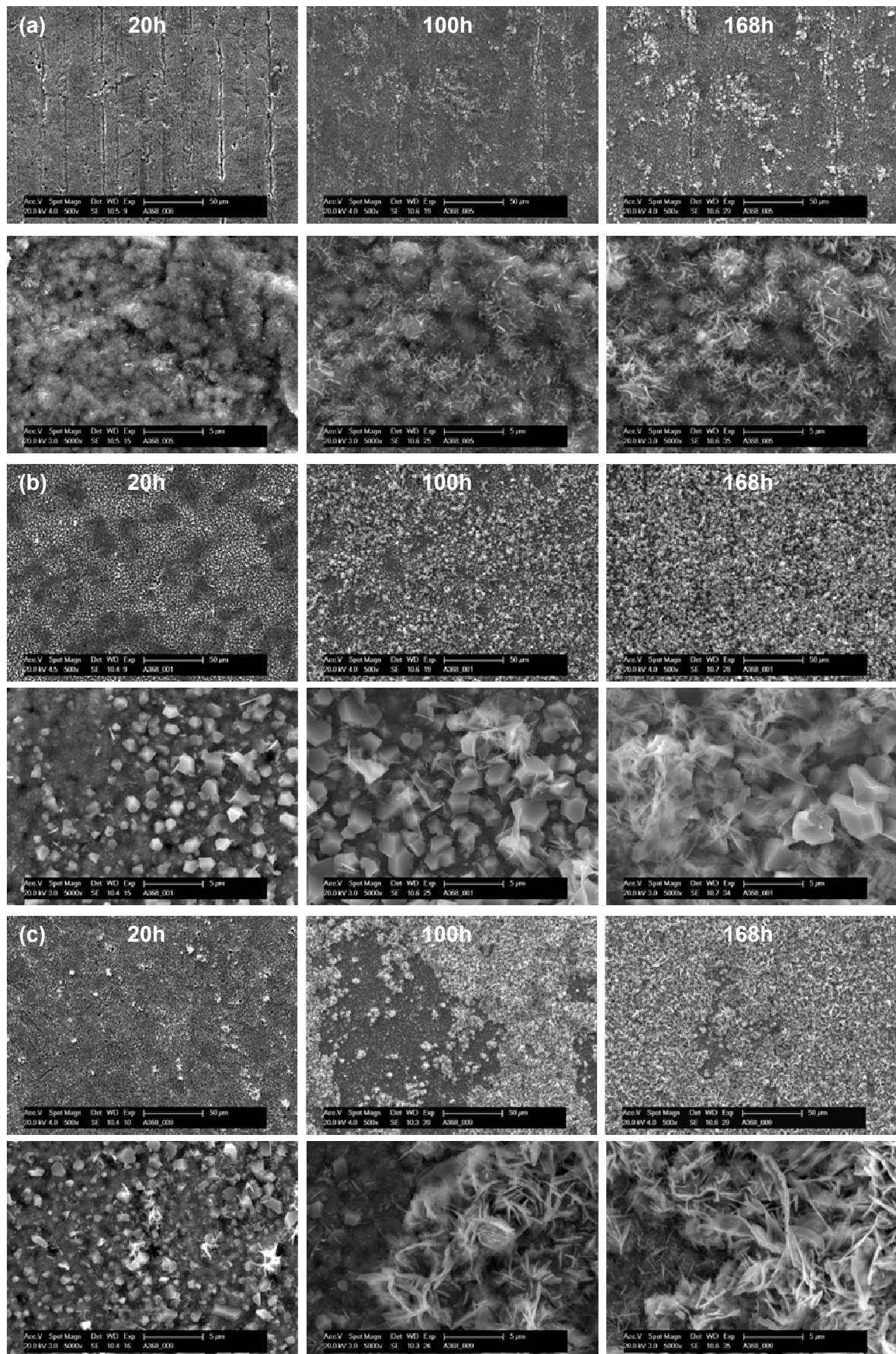
Um zu klären, ob die Massenzunahmen bzw. die Nukleation der Oxide vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt der Anodengasatmosphäre abhängig sind, wurde auch ein Oxidationsexperiment ohne Befeuchtung durchgeführt. Die übrige Gaszusammensetzung war gleich dem Versuch in Kapitel 5.1.1.2.1. Sie ist in Tabelle 4.2 definiert.

In Bild 5.16 sind die Massenzunahmen von ITM, ITM14 und Crofer nach 20h, 100h und 168h gegen die Wurzel Zeit dargestellt. Die Massenzunahme bei ITM ist annähernd parabolisch, bei ITM14 und Crofer hingegen "superparabolisch". Trotz des sehr geringen  $p_{\text{O}_2}$  von  $5,12 \cdot 10^{-19} \text{ atm}$  und des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehaltes von 1,1% sind die Massenzunahmen an ITM14 und Crofer nach 168h ähnlich hoch wie in befeuchteter Anodengasatmosphäre. Auffallend sind die Werte von ITM: Sie sind deutlich geringer als im befeuchteten Anodengas.



**Bild 5.16:** Zyklische Oxidation bei 850°C über 42 Thermozyklen (168h) in nicht befeuchtetem Anodengas.



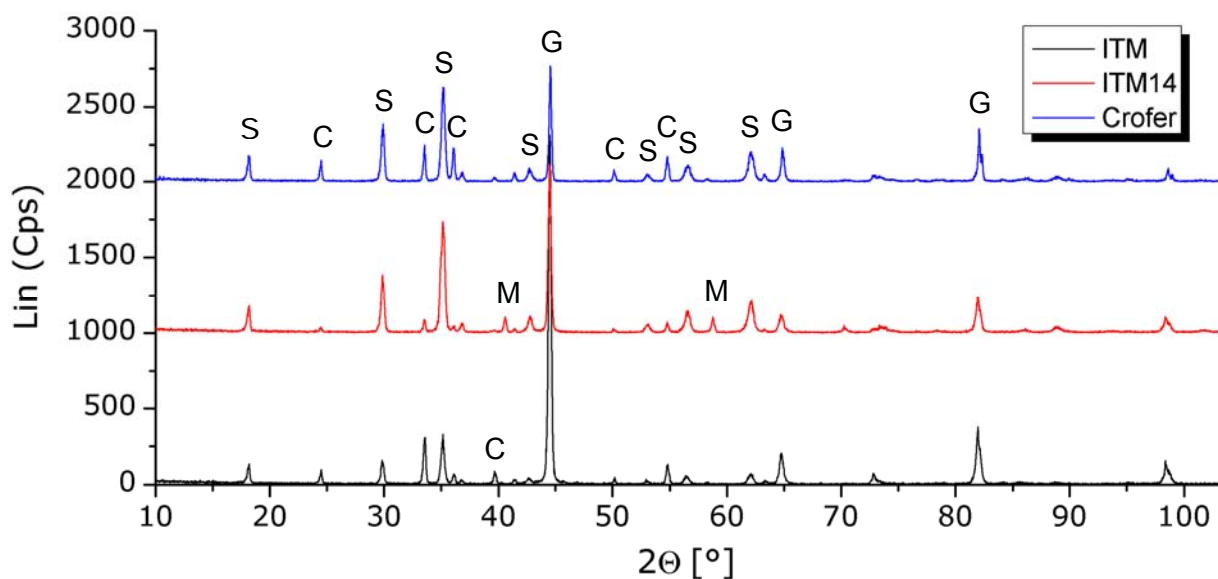


**Bild 5.17:** REM-Aufnahmen (SE-Kontrast) von (a) ITM, (b) ITM14, (c) Crofer nach 20h, 100h und 168h zykl. Auslagerung bei 850°C in nicht befeuchtetem Anodengas; die Bilderserien wurden jeweils an derselben Stelle in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen.

Bild 5.17(a) verdeutlicht die Ursachen der geringeren Massenzunahme an ITM. Anders als im befeuchteten Anodengas kommt es über die Gesamtdauer des Versuchs nicht zur Bildung inselartiger Oxidnester. An Oberflächenriefen zeigen sich im SE-Kontrast hellere Bereiche, die sich bei höherer Vergrößerung (2. Bildreihe) als feinste Oxidplatten mit einer Dicke von rund 100nm erweisen.

Bei ITM14 und Crofer stellt sich ein deutlich anderes Verhalten (Bild 5.17(b), (c)) ein. Nach 20h haben sich ähnlich dem Kathodengasversuch einzelne  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ -Spinelle gebildet, die auf ITM14 schnell wachsen und nach 168h die gesamte Oberfläche überziehen. Erst gegen Ende des Versuchs kommt es auch zur Entstehung von platten- oder flockenartigen Oxiden, die verglichen zum ITM wesentlich größer sind. Bei Crofer scheinen die Spinellkristallite weniger stark zu vergrößern, stattdessen bilden sich vermehrt flockenartigen Oxide aus, die nach 168h die gesamte Oberfläche bedecken.

Der EDX-Analyse gemäß ist der Mn-Gehalt des Oxids auf ITM14, wie im befeuchteten Anodengas beobachtet, größer als jener des Oxids auf Crofer. Auf ITM wurde auch hier merklich weniger Mn gemessen, jedoch mehr als im befeuchteten Anodengas, was im Diffraktogramm (Bild 5.18) durch ausgeprägtere  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Peaks verdeutlicht wird.



**Bild 5.18:** Diffraktogramm der Oberflächen von ITM, ITM14 und Crofer nach 168h zyklischer Auslagerung bei 850°C in nicht befeuchtetem Anodengas; **S** bezeichnet den  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell, **C** das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , **M** das  $\text{MnO}$  und **G** den FeCr-Grundwerkstoff.

Die gleiche qualitative Betrachtung gilt für ITM14 und Crofer. Im nicht befeuchteten Anodengas sind die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Peaks durchwegs im Verhältnis weniger stark entwickelt als die  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Peaks. Auf ITM14 ist auch hier, dem Diffraktogramm gemäß,  $\text{MnO}$  entstanden, das jedoch schwächer als im befeuchteten Anodengasversuch ausgebildet ist.

#### 5.1.1.2.3. Diskussion Oxidschichtnukleation in Anodengas

Im Vergleich zur Oxidation in Kathodengas herrschen grundsätzlich im Anodengas ganz andere Bedingungen, die zur Bildung von Oxidschichten führen, vor. Sauerstoffpartialdrücke von  $p_{O_2}=0,21\text{atm}$  stehen extrem niedrigen Werten von  $p_{O_2}=5,12\cdot 10^{-19}\text{atm}$  für das nicht befeuchtete, und  $p_{O_2}=1,75\cdot 10^{-18}\text{atm}$  für das befeuchtete Anodengas gegenüber. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Unterschiede im  $p_{O_2}$  zwischen den beiden Anodengasen deswegen so gering sind, da das nicht befeuchtete Anodengas bei  $850^\circ\text{C}$  keine trockene Gasmischung darstellt. Es enthält bei  $850^\circ\text{C}$  1,1%  $\text{H}_2\text{O}$ , was durch die Shiftreaktion der übrigen Bestandteile erklärt werden kann.

Bei niedrigem  $p_{O_2}$  kann die Oxidation nicht direkt über die Reaktion mit dem Sauerstoff verstanden werden, andere Oxidatoren, die zuvor auf den katalytischen Oberflächen dissoziieren, sind wirksam. Nach [156] ist die Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$  generell thermodynamisch günstiger als die anderer Oxidatoren, wie beispielsweise  $\text{CO}_2$ , das in dem hier verwendeten Anodengas ebenso enthalten ist (Tabelle 4.2). Eine Reihe von Arbeiten verdeutlicht, dass der Wasserdampfgehalt entscheidenden Einfluss auf die Oxidation von Metallen hat [50, 75, 151, 153, 157, 158].

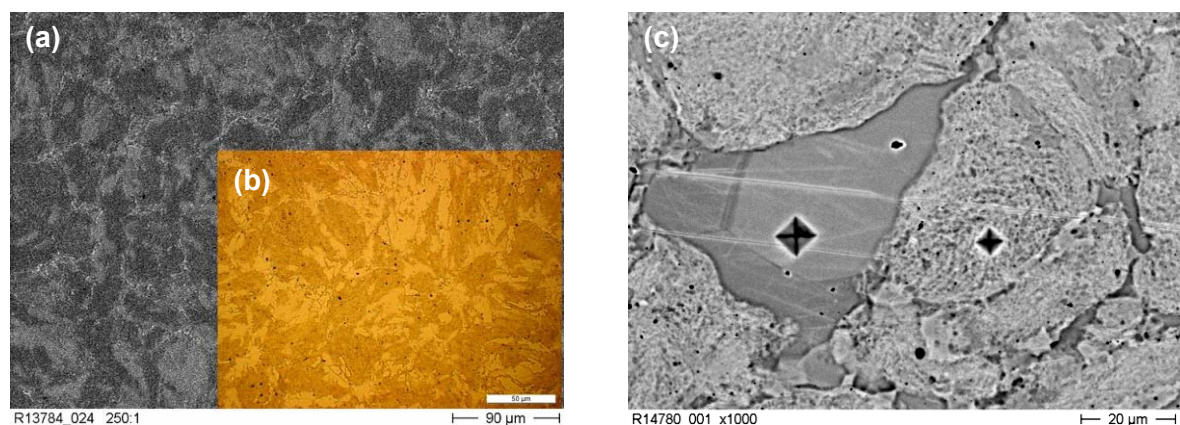
Mittels Traceruntersuchungen zeigten Ehlers et al. [75] in Analogie zu dem von Rahmel und Tobolski in [158] erstmals vorgestellten Modell, dass der Sauerstoff, der nach der Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht, in innere Oxidschichten vordringen kann und dort mit dem Metall reagiert. Das ist die Ursache, warum es zur Bildung von Poren bzw. allgemein zur Bildung von durchlässigen Schichten bei Wasserdampfeinfluss kommt.

Für die Wirkung des Wasserdampfes ist es jedoch auch maßgeblich zwischen hohem und niedrigem  $p_{O_2}$  zu unterscheiden. Bei hohen Sauerstoffaktivitäten, i.e. im Kathodengas, wird Sauerstoff auf der gesamten Oberfläche gleichmäßig adsorbiert, lokale Unterschiede in der Dissoziation des  $\text{H}_2\text{O}$  haben keine Auswirkung auf die Oxidation [157]. Anders im Anodengas: Dort haben Inhomogenitäten an der Materialoberfläche maßgeblichen Einfluss auf die Oxidbildung, i.e. es kann lokal zu sehr unterschiedlichen Oxidationserscheinungen kommen. Es ist daher anzunehmen, dass andere Faktoren, wie die Herstellung und genaue chemische Zusammensetzung der Proben, aber auch Strömungsgeschwindigkeiten oder Heizrampen, im Anodengas einen deutlichen Einfluss auf das Oxidationsergebnis ferritischer FeCr-Interkonnektorlegierungen haben können [159]. Untersuchungen der genannten Parameter würden jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen und müssten eine eigenständige Arbeit darstellen. In Folge wird die Wirkung von herstellungsbedingten Gefügeunterschieden, i.e. auch der Einfluss von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sowie der Einfluss der Feuchte auf die Massenzunahme in Anodengasatmosphären, diskutiert.

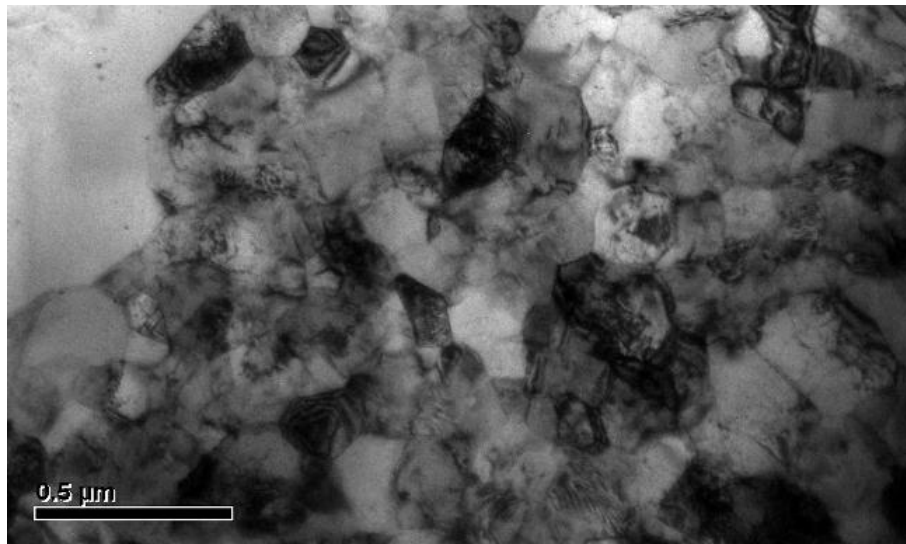
### Einfluss der Gefügeunterschiede

Wie Bild 5.11 verdeutlicht, bilden sich inselartige Oxidbereiche auf ITM und ITM14 zu Beginn der zyklischen Oxidation in befeuchtetem Anodengas. Ähnliche Beobachtungen sind von Horita et al. [49, 80, 95, 143, 152] an ferritischen FeCr-Interkonnektorlegierungen gemacht worden. Entlang von Korngrenzen wurde die Bildung von Oxid-nadeln oder wulstartigen Erhebungen nachgewiesen. Ein Zusammenhang mit Korn-grenzen im Substrat ist jedoch bei den ITM-Legierungen auszuschließen, zumal die Bereiche für Korngrenzen zu breit sind. Auch die in [143] postulierte, bevorzugte Oxidbildung entlang von Matrixkorngrenzen durch verbesserten Kationentransport hat für die ITM-Legierungen keine Gültigkeit. Es lässt sich ein Zusammenhang mit der Wirkungsweise feinsten Oxidpartikel herstellen.

Die Überlagerung einer REM-Aufnahme einer oxidierten ITM-Oberfläche (Bild 5.19(a)) mit dem entsprechenden LIMI-Gefügebild (Bild 5.19(b)) veranschaulicht, dass ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Gefüge und der Ausbildung der Oxide gegeben ist. Die helleren, stärker oxidierten Bereiche in der REM-Aufnahme entsprechen grobkristallinen Bereichen, die eine deutlich geringere Härte als die feinkristallinen Bereiche aufweisen (Bild 5.19(c)). Die TEM-Aufnahme in Bild 5.20 zeigt, dass das feine Gefüge eine mittlere Korngröße von etwa 100nm hat.



**Bild 5.19:** ITM nach 0,25h TGA-Oxidation bei 850°C und in mit 3,8% befeuchtetem Anodengas **(a)** REM-Aufnahme (SE-Kontrast) der oxidierten Oberfläche, **(b)** eine lichtmikroskopische Aufnahme des geätzten Gefüges und **(c)** Mikrohärteeindrücke mit HV0,01 an derselben Probe in einem Grob- und einem Feinkornbereich.



**Bild 5.20:** TEM-Hellfeld Aufnahme des Gefügebraus von ITM: feinstkristalline Bereiche grenzen an ein sehr grobes Korn (links oben), vgl. Bild 5.19(c).

Chemisch konnte kein Unterschied zwischen den beiden Gefügetypen erfasst werden. Sowohl in den feinen, als auch in den groben Körnern konnten mittels TEM-EDX vergleichbare Mengen an Y und Ti, aus denen sich während der Herstellung feinste, festigkeitssteigende Partikel bilden können (vgl. Bild 5.58 und Bild 5.59, Kapitel 5.3.3.1), festgestellt werden. Die genauen Ursachen für die unterschiedlichen Korngrößen und, damit verbunden, den unterschiedlichen Härten konnten durch die TEM-Studien nicht restlos geklärt werden. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sich die groben Bereiche während des Hipens in den Pulverpartikelzwickel gebildet haben; der Größenvergleich mit der eingesetzten Pulverfraktion bestätigt das. Möglicherweise wurden dabei  $Y_2O_3$ -Dispersoide mehrheitlich in der Matrix aufgelöst, sodass die Körner dort beim Hipen ungehindert vergrößern konnten. Die feinkristallinen Bereiche hingegen haben jene Morphologie, wie sie einem ITM-Pulverpartikel nach dem mechanischen Legieren entspricht, d.h. während des Hipens kommt es dort zu keinen Gefügeveränderungen.

Atomsondenuntersuchungen der feinkristallinen Bereiche im gehipten ITM bestätigen die Existenz darin feinstverteilter, festigkeitssteigernder Oxidpartikel im Nanometermaßstab [160]. Ob vice versa in den grobkristallinen Bereichen die Oxidpartikel vergrößert vorliegen oder sich gänzlich in der Matrix aufgelöst haben, konnte weder durch Atomsondenuntersuchungen (die Probenpräparation erfolgte stets in den feinkristallinen Bereichen) noch mittels TEM letztgültig bestätigt werden. Die Annahme, dass sich die Oxidpartikel mehrheitlich aufgelöst haben, erscheint letztlich jedoch tragfähiger zu sein, zumal bei den TEM-Studien in den grobkristallinen Bereichen keine vergrößerten Oxidpartikel gefunden wurden, jedoch mittels EDX vergleichbare Mengen an Y und Ti

gemessen wurden. Der Vergleich mit Bild 5.57, Kapitel 5.3.3.1, festigt zudem diese Annahme.

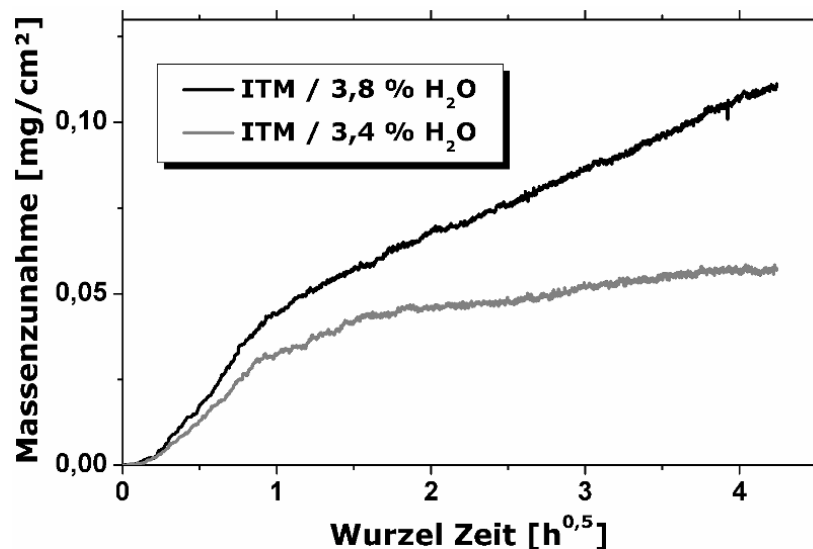
Die Ursachen für die verringerte Bildung von Oxiden über den feinen Kornbereichen lässt sich durch die Erkenntnisse von Leistikow et al. [161] bestätigen. Sie erklären die günstige Auswirkung einer mechanischen Vorbehandlung auf die Bildung einer schützenden Oxidschicht. Verformung der Oberflächenbereiche und das damit verbundene Einbringen von Gitterfehlern erzeugen schnelle Diffusionswege, sodass Cr beschleunigt an die Oberfläche transportiert wird und eine dichte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht bilden kann. Genau diese Beobachtung wird an ITM-Legierungen über den harten, feinkristallinen Gefügebereichen gemacht.

Ein weiterer Aspekt ist an dieser Stelle noch zu berücksichtigen. Wie in Kapitel 3.8.4 ausführlich behandelt, führen Reaktivelemente (RE) durch die Verringerung des Kationentransportes nach außen zu einer signifikanten Verminderung der parabolischen Wachstumskonstante. Die oben getroffene Annahme, dass RE in groben Körnern in gelöster Form vorliegen, lässt den Schluss zu, dass feine RE-Oxide, die in den feinkristallinen Körnern als Hindernisse für das Kornwachstum vorliegen, auch auf effektivere Weise die Oxidation hemmen können [60].

#### *Einfluss der Feuchte auf die Massenzunahme und die Oxidbildung*

Um den Einfluss von Wasserdampf auf die Nukleation von Oxiden auf ferritischen FeCr-Interkonnektorlegierungen erfassen zu können, wurden zyklische Versuche bis 168h in 3,9%  $\text{H}_2\text{O}$ - (Kapitel 5.1.1.2.1) und in 1,1%  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Anodengasatmosphären (Kapitel 5.1.1.2.2) durchgeführt. Irreguläres Wachstum der Oxide in Form von Platten, Nadeln oder Flocken wurde in 3,9%  $\text{H}_2\text{O}$  auf allen Legierungen, in 1,1%  $\text{H}_2\text{O}$  hauptsächlich auf ITM14 und Crofer, also auf den Mn-hältigeren Legierungen, beobachtet. ITM14 und Crofer zeigten ähnliche Massenzunahmen in beiden Atmosphären, ITM hingegen eine deutlich verringerte in Anodengas mit 1,1%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Um diese Unterschiede genauer zu beleuchten, wurden zusätzlich TGA-Versuche im Anodengas gleicher Grundzusammensetzung mit 3,4% bzw. 3,8%  $\text{H}_2\text{O}$  (Tabelle 4.2) durchgeführt, i.e. mit Feuchtwerten, die zwischen den beiden zyklischen Anodengasversuchen lagen. Die in Bild 5.21 veranschaulichten Differenzen in der Massenzunahme können auf die Bildung inselartiger Oxidbereiche auf der in 3,8%  $\text{H}_2\text{O}$  oxidierten Probe bezogen werden. Die in 3,4%  $\text{H}_2\text{O}$  oxidierte Probe zeigte eine geringere Massenzunahme und keine inselartigen Oxidbereiche.



**Bild 5.21:** Oxidschichtnukleation in einer TGA in unterschiedlich befeuchtetem Anodengas bei 850°C.

Offenkundig erfolgt genau in diesem Feuchtebereich der Übergang von der Bildung einer geschlossenen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht zur Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit lokal irregulären Oxiden. Die Massenzunahmen von ITM bei 3,4%  $\text{H}_2\text{O}$  stehen in guter Relation zu den Werten in nicht befeuchtetem Anodengas (Bild 5.16) bzw. in Kathodengas (Bild 5.9). Es bildet sich eine geschlossene, dichte Oxidschicht aus.

Gemäß einem aktuellen Review von Saunders et al. [157] ist, allgemein akzeptiert, die Bildung von Oxidwhiskern auf die rasche Diffusion von Metallspezies entlang von physikalischen Defekten im Oxid zurückzuführen.  $\text{H}_2\text{O}$  kann an der Spitze der Oxidwhisker bevorzugt dissoziieren und so mit der Metallspezies reagieren, was zu weiterem Wachstum des Whiskers führt [162]. Kofstad [50] spricht allgemeiner auch von der Bildung von Oxidplatten durch schnelle Diffusionspfade („short circuit diffusion“), die durch das Zentrum dieser Platten führen. Hsu und Yurek [163] berichten von wulstartigen Oxiderscheinungen, die sich auf Oxidkorngrenzen gebildet haben. Man erklärt die Bildung dieser Wülste, in Anlehnung an das Entstehen von Platten und Whiskern, durch beschleunigten Transport metallischer Spezies entlang von Oxidkorngrenzen.

Mikkelsen [153] schließt in Anodengas die Bildung irregulärer Oxide auf einer Fe22Cr-Legierung durch das Abdampfen und Sublimieren von Cr-Spezies aus. Nach Rechnungen von Fergus [164] basierend auf thermodynamischen Daten von Ebbinghaus [165], liegen die Dampfdrücke von Cr-Spezies in Anodengasatmosphären um einige Größenordnungen unter jenen in Kathodengas. In [30] werden diese Annahmen experimentell bestätigt. Die Massenverluste im Transpirationsexperiment sind im Anodengas um etwa drei Zehnerpotenzen geringer als im Kathodengas. Auf Basis dieser Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass auch bei den in dieser Arbeit untersuchten



ferritischen FeCr-Legierungen die Bildung irregulärer Oxide über Festkörperdiffusion stattgefunden hat.

Wie schon in Kapitel 5.1.1.1.4 dargestellt, können die höheren Gehalte von Mn auf der Oberfläche von ITM14 gegenüber Crofer auf bessere Diffusion von Mn in der Cr-Oxidschicht zurückgeführt werden, da dieses Phänomen unabhängig von der Atmosphäre (Kathodengas, Anodengase verschiedener Feuchte) auftritt. Die großen Mengen an Mn führen auf ITM14 bereits nach 168h zur Bildung von MnO, dessen Entstehung bei niedrigem  $pO_2$  begünstigt ist [166].

Generell scheint Mn die Bildung von Oxidplatten zu begünstigen, und es kommt auch bei niedrigen Feuchtegehalten, wie die zyklische Anodengasoxidation mit 1,1%  $H_2O$  bestätigt, zu ihrer Entstehung. Dass trotz höherer Mn-Gehalte auf ITM14 grundsätzlich weniger Whiskerbildung beobachtet wird, kann mit Untersuchungen, wie sie in [167] publiziert sind, in Bezug gebracht werden. Darin wurde festgestellt, dass die Neigung zur Bildung von whisker- oder plattenartigen Oxiden auf  $Cr_2O_3$ -Bildnern durch die Anwesenheit von Yttrium allgemein vermindert werden kann. Der Effekt führt zur vollständigen Unterdrückung von Whiskerbildung an mechanisch legiertem,  $Y_2O_3$ -verstärkten Ducrolloy. Die Autoren führen das auf die sehr homogene Verteilung der Dispersoide zurück. Diese Erkenntnisse lassen sich in der hier vorliegenden Untersuchung auf das hauptsächlich  $Cr_2O_3$ -bildende ITM übertragen. Die Bildung von Oxidwhiskern wird praktisch nur in jenen Bereichen beobachtet, wo eine verminderte Wirksamkeit von Y-hältigen Oxidpartikeln vermutet wird und anzunehmen ist, dass Kationentransport durch die Schicht nach außen den bestimmenden Mechanismus zur Bildung der Oxidschicht darstellt (vgl. Kapitel 3.8.4).

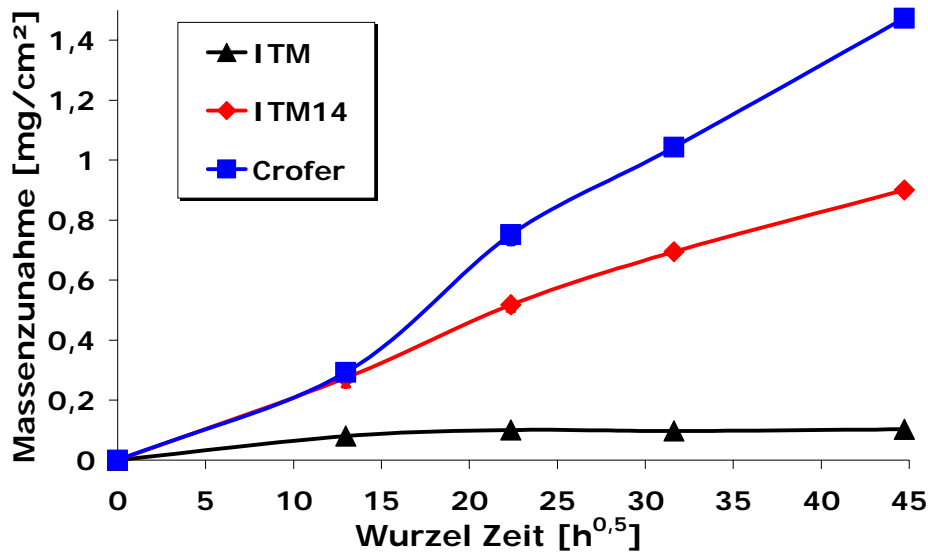
### 5.1.2 Zyklische Langzeitoxidation bis 2000h

Ergänzend zu den Untersuchungen der Oxidschichtnukleation wurde außerdem jeweils ein Oxidationsversuch in Kathoden- bzw. befeuchtetem Anodengas über 2000h oder 500 Thermozyklen durchgeführt. Ziel ist es, in erster Linie Langzeiteffekte zu überprüfen, i.e. ob es durch das Zyklieren ab einer bestimmten Auslagerungsdauer zu beschleunigter Massenzunahme bzw. zum Abdampfen von Metallspezies kommt.

#### 5.1.2.1 Kathodengas

In Bild 5.22 sind die Massenzunahmen von ITM, ITM14 und Crofer nach 168h, 500h, 1000h und 2000h, gleichbedeutend mit 42, 125, 250 und 500 Thermozyklen, gegen die Wurzel Zeit dargestellt. Wie schon im zyklischen Kathodengasversuch über 168h zeigt sich, dass die Legierungen, die höhere Mn-Gehalte aufweisen, deutlich stärker als ITM oxidieren.





**Bild 5.22:** Zyklische Kathodengasoxidation bei 850°C über 500 Thermozyklen (2000h).

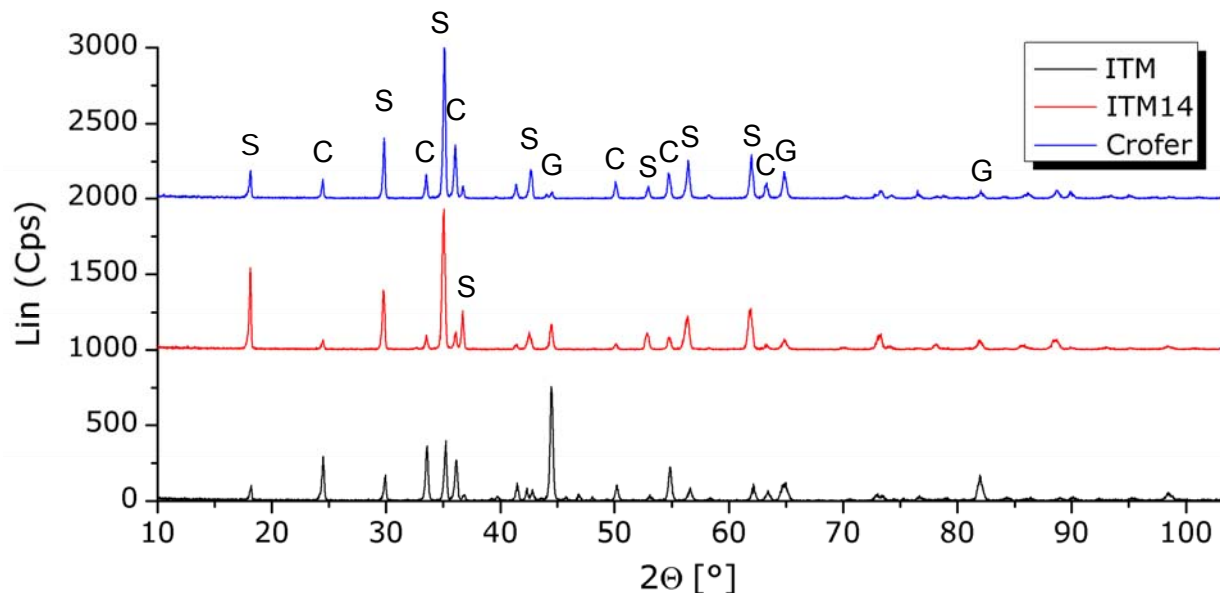
Die Massenzunahmen von ITM liegen nach 2000h etwa eine Größenordnung unter jenen von ITM14 bzw. Crofer, die parabolischen Wachstumskonstanten  $k_p$  nahezu 2 Größenordnungen (Tabelle 5.3). Bild 5.22 verdeutlicht jedoch auch, dass bei ITM Massenverluste aufgetreten sind. Es ist zum Abdampfen von 6-wertiger Cr-Spezies gekommen, die sich unter Kathodengasbedingung je nach Feuchtegehalt in Form von  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  verflüchtigen kann [27, 31, 76, 77]. ITM14 und besonders Crofer scheinen weniger Chromabdampfung zu zeigen. Das ist jedoch auch darauf zurückzuführen, dass die absoluten Massenzunahmen deutlich höher sind und sich gleich große Massenverluste nicht so stark auf die Kurvenverläufe auswirken.

**Tabelle 5.3:** Parabolische Wachstumskonstanten  $k_p$  nach 500h, 1000h und 2000h unter zyklischen Bedingungen in Kathodengas (Luft) bei 850°C.

Legierung	$k_p$ (g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> s) 0-500h	$k_p$ (g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> s) 0-1000h	$k_p$ (g <sup>2</sup> /cm <sup>4</sup> s) 0-2000h
ITM	5,7E-15	2,6E-15	1,5E-15
ITM14	1,5E-13	1,3E-13	1,1E-13
Crofer	3,1E-13	3,0E-13	3,0E-13

Unter Verwendung der in Tabelle 5.2, Kapitel 5.1.1.1.4, dargestellten  $k_p$ -Werte für 168h würden sich nach 2000h Massezunahmen für ITM von 0,35mg/cm<sup>2</sup> und für ITM14 von 1,29mg/cm<sup>2</sup> ergeben, welches eine Differenz um 0,25mg/cm<sup>2</sup> bzw. 0,39mg/cm<sup>2</sup> zu den in Bild 5.22 dargestellten Werten bedeutet. Da für Crofer kein  $k_p$ -Wert nach 168h bestimmt werden konnte, ist hier ein Vergleich nicht möglich. Anhand von ITM und ITM14 sieht man jedoch, dass die höheren Mn-Gehalte des ITM14 keine Verringerung der Abdampfwerte bewirken. Diffraktogramme, veranschaulicht in Bild 5.23, zeigen, dass sich auf allen

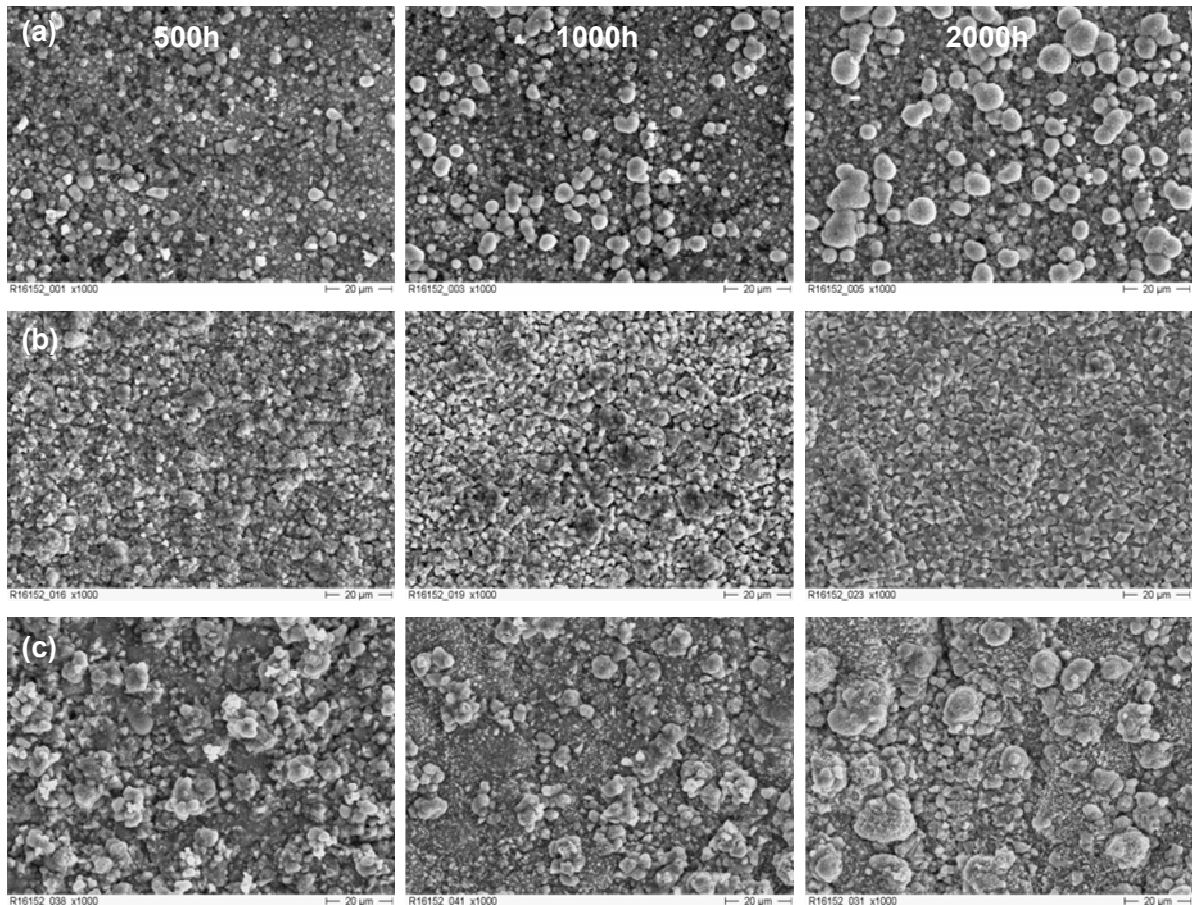
Legierungen ein  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell gebildet hat, der außen aufwächst [46] und die Abdampfung im Vergleich zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verringern kann. Die Dicke der  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinellschicht ist damit für das Maß der Rückhaltung abdampfender Spezies nicht maßgeblich. Zu dieser Erkenntnis kommen auch Stanislawski et al., die Transpirationsexperimente an denselben Legierungen bei  $800^\circ\text{C}$  durchgeführt haben [30].



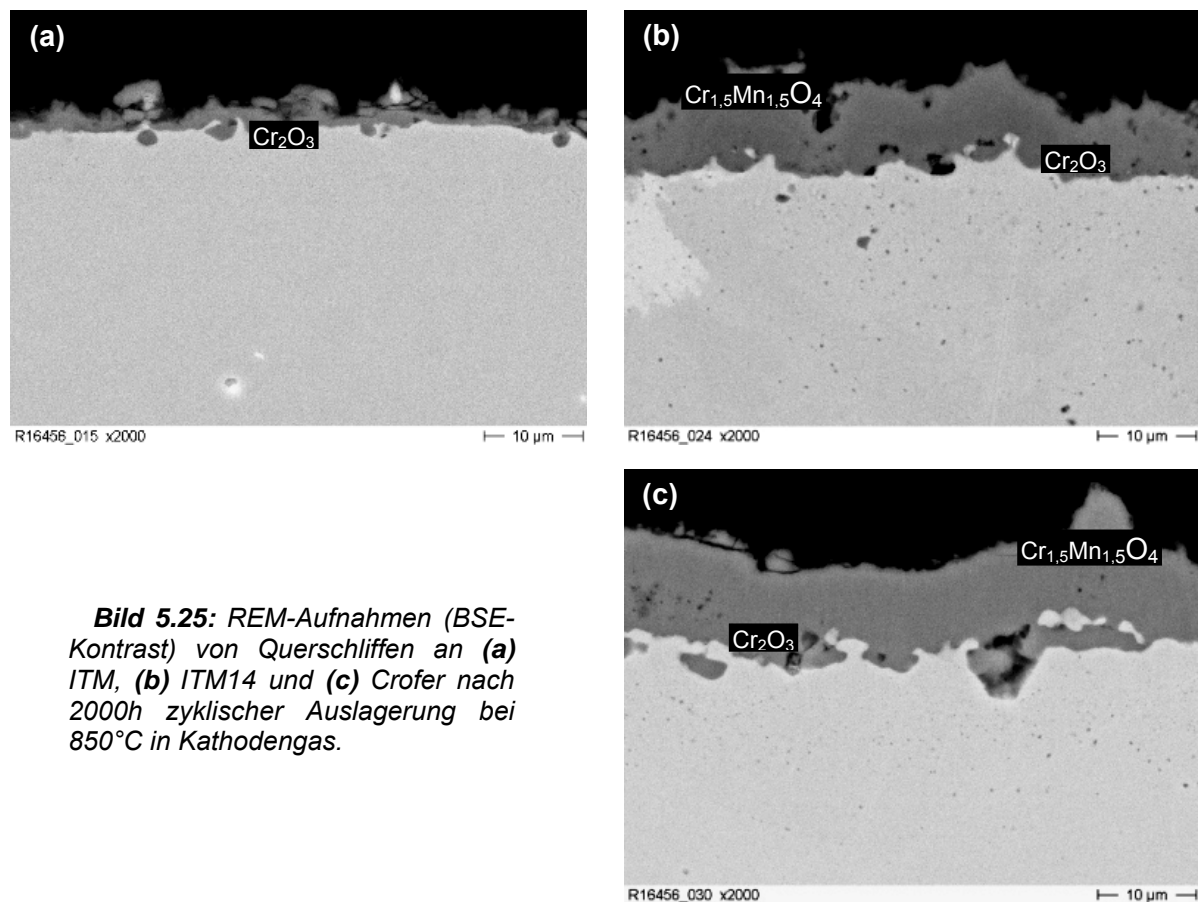
**Bild 5.23:** Diffraktogramm der Oberflächen von ITM, ITM14 und Crofer nach zyklischer Auslagerung bei  $850^\circ\text{C}$  in Kathodengas für 2000h; **S** bezeichnet den  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell, **C** das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , und **G** den FeCr-Grundwerkstoff.

Die in Bild 5.24 (a) dargestellten Aufnahmen der Oxidoberflächen sind als „zeitliche Fortführung“ der in Bild 5.2 verdeutlichten Aufnahmen anzusehen. Es zeigt sich, dass auf ITM die  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Kristallite mit Fortdauer der Oxidation ebenfalls vergrößern und dass sich Pusteln bilden können. Das bedeutet auch, dass Mn über die gesamte Dauer der Auslagerung aus dem Bulk nachdiffundieren kann und keine Verarmung vorliegt. Die EDX-Analyse bestätigt überdies, dass die Zusammensetzung der vergrößerten Kristallite exakt einem  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ -Spinell entspricht. Der Querschliff in Bild 5.25 (a) veranschaulicht, dass ITM auch nach 2000h eine zwar stark facettierte, jedoch dünne und gut haftende Oxidschicht aufweist, wobei die oberflächliche  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinellschicht zu dünn ist, um im EDX quantifiziert werden zu können.

Die Oberfläche von ITM14 (Bild 5.24 (b)) ist mit den für  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell typischen, scharfkantigen Kristalliten überzogen. Nach 1000h sind oberflächliche Risse zu erkennen, welche die Ursache dafür sein können, dass nach 2000h erste Pusteln beobachtet werden. Zu verstärkter Pustelbildung, die gemäß Bild 5.2 bereits nach 100h aufgetreten ist, kommt es auf Crofer (Bild 5.24 (c)), auf dem auch Rissbildung beobachtet wurde. EDX der Oberfläche und im Querschliff (Bild 5.25 (b),(c)) von ITM14 und Crofer zeigen, dass der  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell nahezu eine Stöchiometrie von  $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  aufweist und einige Prozent Fe beinhaltet.



**Bild 5.24:** REM-Aufnahmen (SE-Kontrast) von (a) ITM, (b) ITM14 und (c) Crofer nach jeweils 500h, 1000h und 2000h zyklischer Auslagerung bei 850°C in Kathodengas (Laborluft).



**Bild 5.25:** REM-Aufnahmen (BSE-Kontrast) von Querschliffen an (a) ITM, (b) ITM14 und (c) Crofer nach 2000h zyklischer Auslagerung bei 850°C in Kathodengas.

Die Rissbildung lässt sich voraussichtlich auf die Unterschiede im CTE, die zwischen dem Substrat und der Cr<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>-Schicht auftreten, beziehen. So liegen die CTEs (RT-1000°C) der Legierungen bei knapp  $13 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  [34, 131], die thermische Dehnung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im gleichen Temperaturfenster bei  $9,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und jene von Cr<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> bei  $7,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  [82].

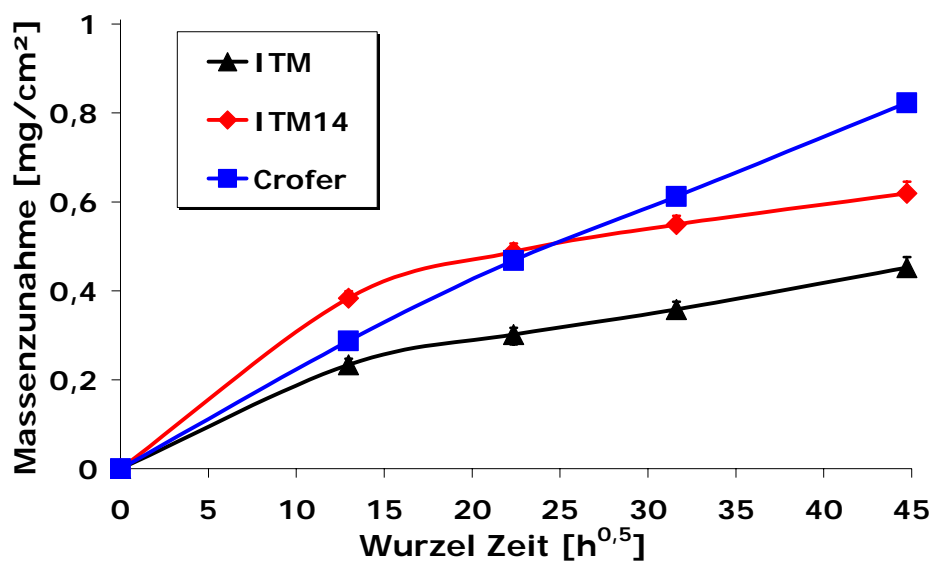
### 5.1.2.2 Anodengas

Wie im Kapitel 5.1.1.2.1 im zyklischen Kurzzeittest wurde im vorliegenden Langzeitversuch bis 2000h das Anodengas (Tabelle 4.2) mit 3,9% H<sub>2</sub>O befeuchtet. Die Massenzunahmen von ITM, ITM14 und Crofer nach 168h, 500h, 1000h und 2000h, gleichbedeutend mit 42, 125, 250 und 500 Thermozyklen, sind in Bild 5.26 gegen die Wurzel Zeit dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Werte für 168h verglichen mit dem mit gleicher Befeuchtung durchgeführten Kurzzeittest nicht gut reproduziert werden konnten, obwohl mit Proben aus den gleichen Chargen, die zur selben Zeit nach gleicher Methode hergestellt wurden und die die gleiche Vorbehandlung erfahren haben, hantiert wurde. So erreichte im vorliegenden Versuch ITM14 nach 168h höhere Werte, wohingegen Crofer und ITM weniger stark oxidierten. Wie schon im Kapitel 5.1.1.2.3 diskutiert, ist es möglich, dass geringfügige Unterschiede beispielsweise im Gefüge der Proben oder in der Strömungs-

geschwindigkeit des Gases [151] zu messbaren Unterschieden in der Massenzunahme führen. Aufgrund der geringen Messwertschwankungen innerhalb des vorliegenden Versuchs kann man jedoch eher von Schwankungen in der Prozessführung ausgehen.

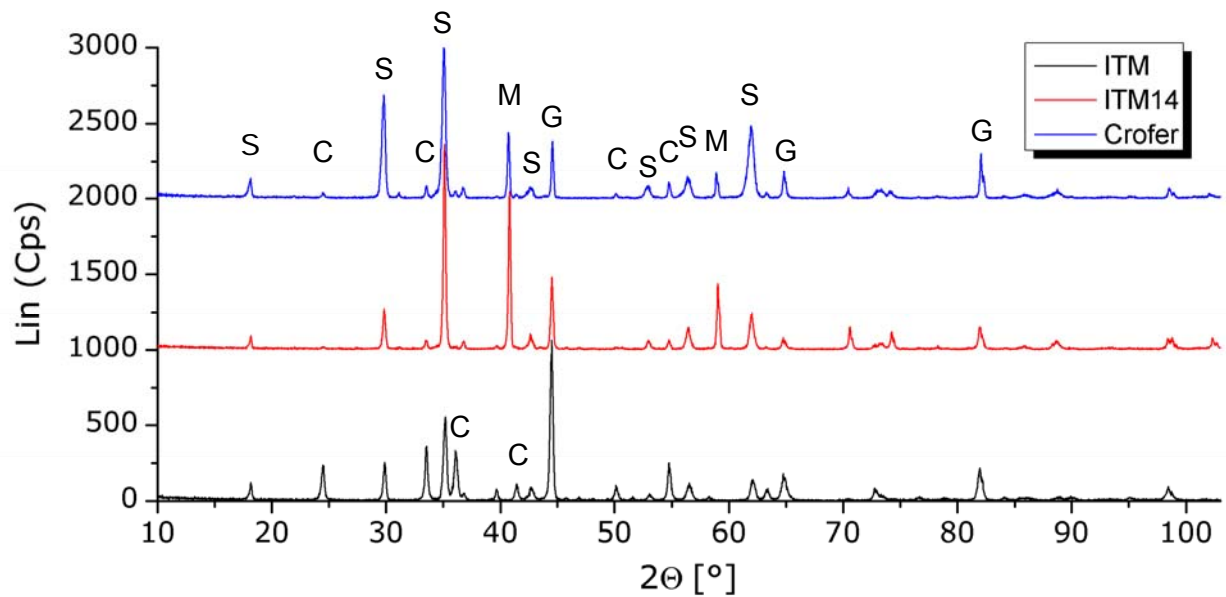
ITM und ITM14 zeigen prinzipiell eine ähnliche Charakteristik, nach etwa 500h oder 125 Thermozyklen verringert sich die Massenzunahme und verläuft von da an annähernd parabolisch. Bei Crofer wird hingegen nur ein leicht subparabolischer Verlauf der Massenzunahme gemessen. Grundsätzlich haben nach 2000h ITM14 und Crofer niedrigere Werte als im Kathodengasversuch über dieselbe Zeit, ITM jedoch deutlich höhere.



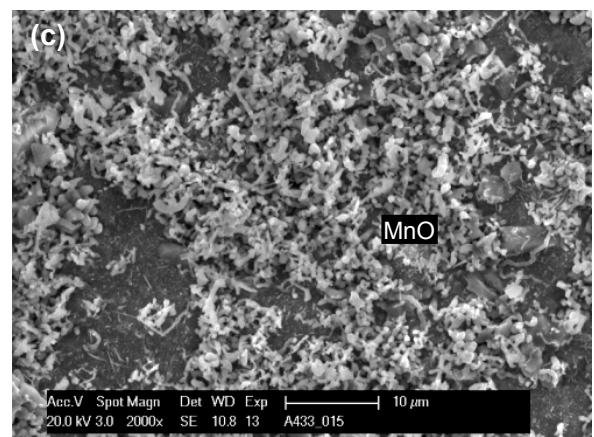
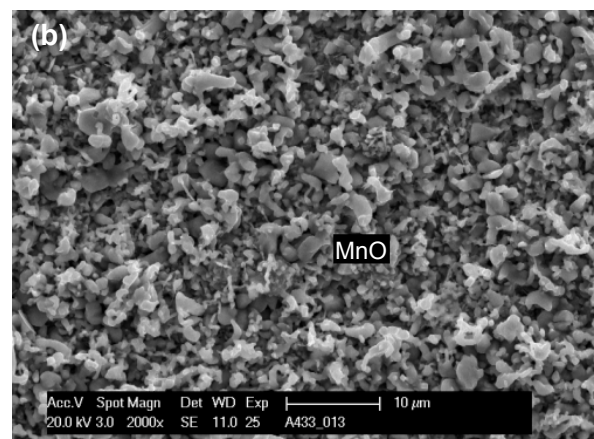
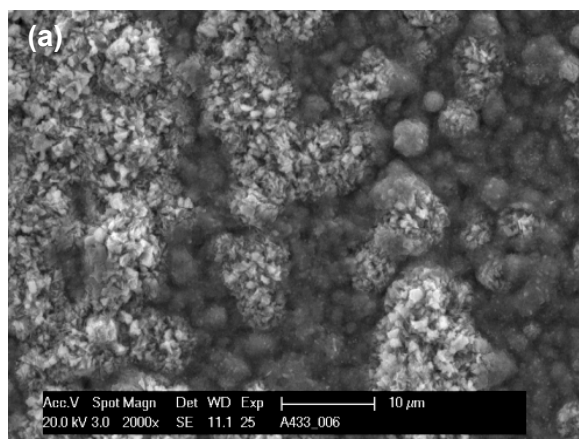
**Bild 5.26:** Zyklische Oxidation bei 850°C über 500 Thermozyklen (2000h) in mit 3,9% H<sub>2</sub>O befeuchtetem Anodengas.

Die Diffraktogramme der drei Legierungen nach 2000h (Bild 5.27) veranschaulichen, dass die gleichen Phasen wie nach 168h auf der Oberfläche vorzufinden sind. Auf allen Legierungen haben sich Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub>-Spinell gebildet. MnO jedoch wurde nicht nur auf ITM14, so wie bereits nach 168h, sondern nun auch auf Crofer identifiziert. In ITM ist offenkundig zu wenig Mn gelöst, sodass es im Langzeitversuch nicht zur Bildung von MnO kommt.

Bild 5.28 veranschaulicht die Oxidoberflächen der drei Legierungen. Verglichen zu Bild 5.12 sind nach 2000h keine nadelförmigen Oxide mehr zu erkennen. ITM 14 und Crofer zeigen ein ähnliches Erscheinungsbild. Die Oxide haben sich wurmartig vergrößert, sind auf ITM14 größer und bedecken dort, im Gegensatz zu Crofer, die gesamte Oberfläche. Sie konnten sowohl auf ITM14, als auch auf Crofer eindeutig als MnO identifiziert werden.

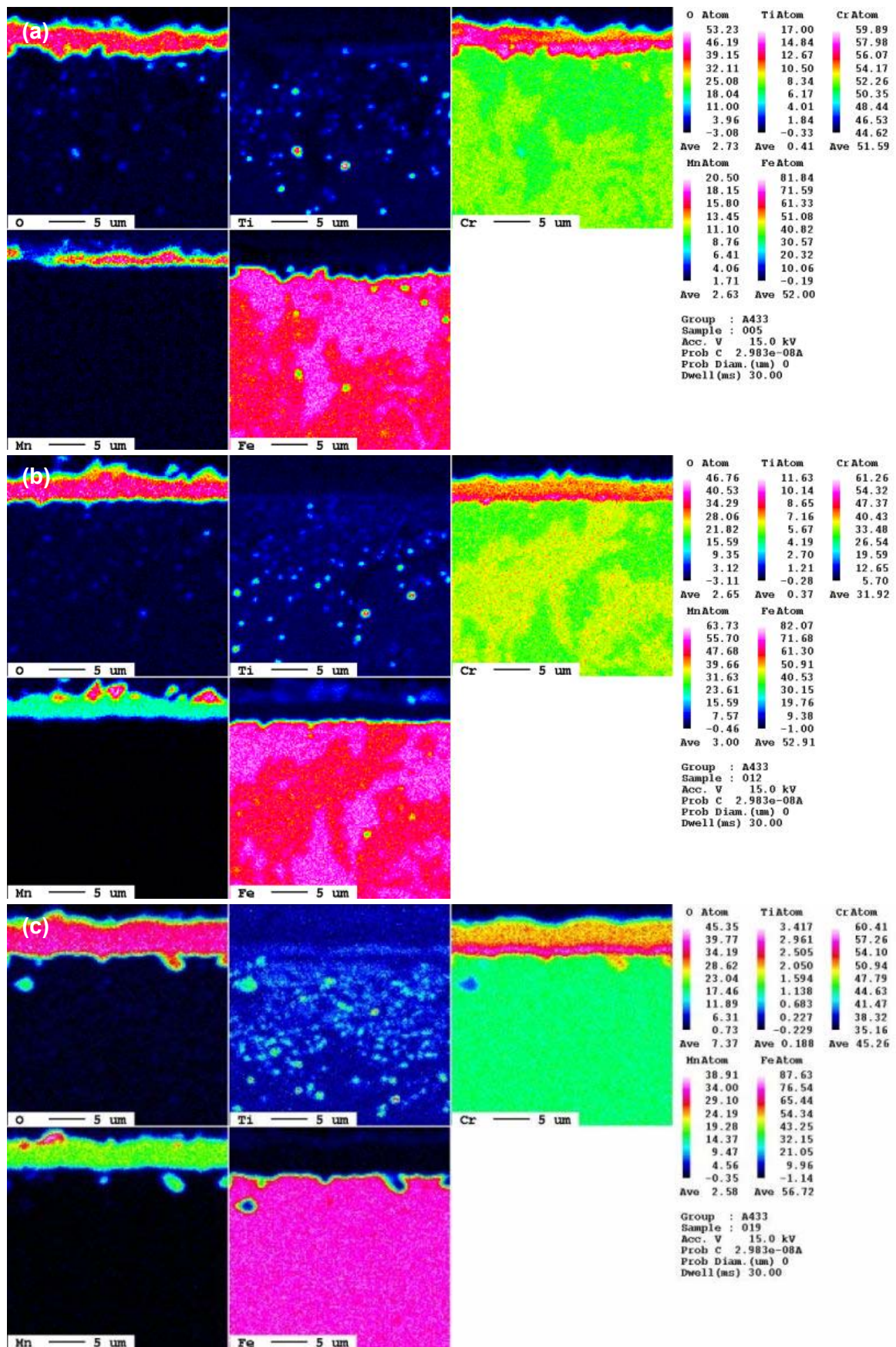


**Bild 5.27:** Diffraktogramm der Oberflächen von ITM, ITM14 und Crofer nach 2000h zyklischer Auslagerung bei 850°C in mit 3,9% H<sub>2</sub>O befeuchtetem Anodengas; **S** bezeichnet den Cr<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub>-Spinell, **C** das Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **M** das MnO und **G** den FeCr-Grundwerkstoff.



**Bild 5.28:** REM-Aufnahmen (SE-Kontrast) von (a) ITM, (b) ITM14 und (c) Crofer nach 2000h zyklischer Auslagerung bei 850°C in mit 3,9% H<sub>2</sub>O befeuchtetem Anodengas.



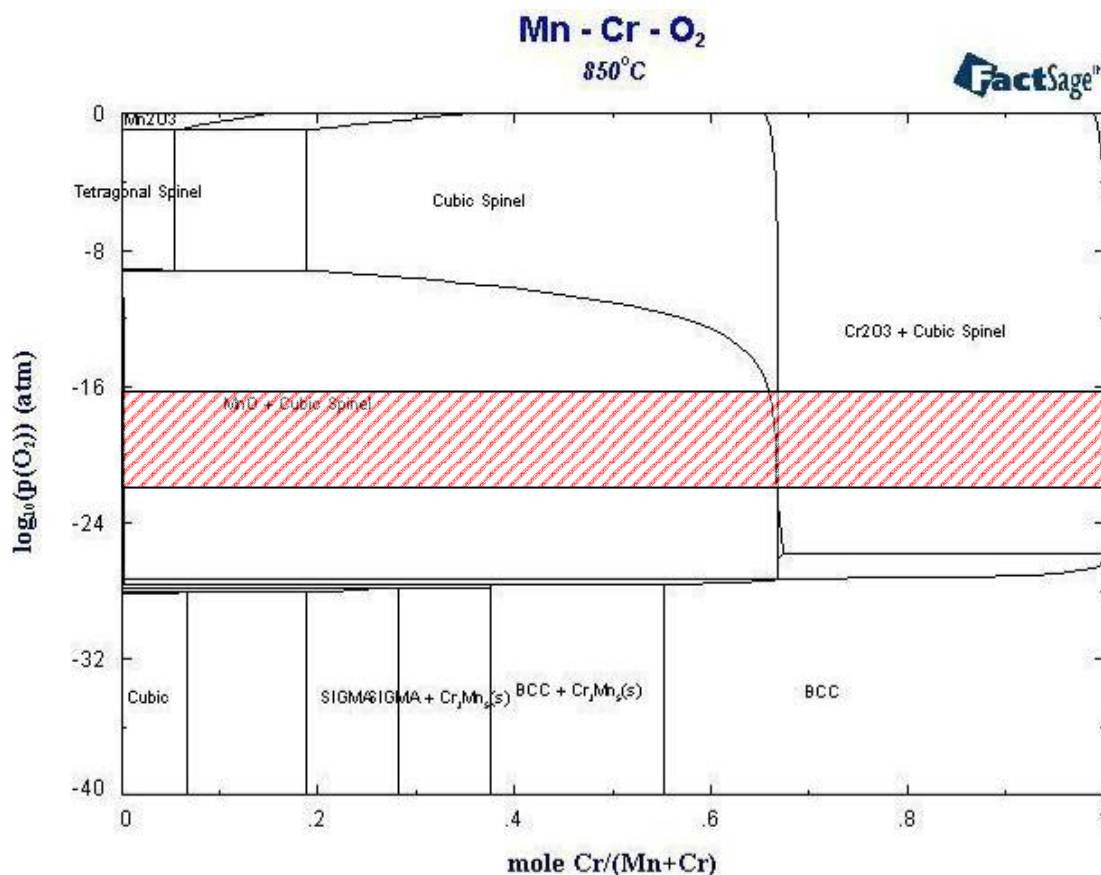


**Bild 5.29:** WDX-EPMA-Elementmappings an Querschliffen von (a) ITM, (b) ITM14 und (c) Crofer nach 2000h zyklischer Auslagerung bei 850°C in mit 3,9% H<sub>2</sub>O befeuchtetem Anodengas.

Diese MnO-Kristallite sind ebenso in den WDX-EPMA Elementmappings auf den Oxidoberflächen von ITM14 und Crofer erkennbar (Bild 5.29). Auch im Anodengas haben sich Duplexschichten aus  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell (außen) und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (innen) gebildet.

### 5.1.3 Abdampfung von Mn

Wie in den Grundlagen, Kapitel 3.7.4, behandelt, gilt es als Stand der Technik, dass ein  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell in der Oxidschicht sich vorteilhaft auf die elektrische Leitfähigkeit auswirkt [46]. Des Weiteren verhindert eine äußere  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinellschicht das Abdampfen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  um bis zu einem Faktor 4 [79]. Es ist demnach unbestritten, dass Mn als Mikrolegierungselement eine wichtige Rolle in ferritischen FeCr-Interkonnektorwerkstoffen spielt. Die Frage, die sich nach den bisherigen Untersuchungen in Kapitel 5.1 stellt, ist jedoch: Warum müssen Interkonnektorlegierungen 0,3 Masse% Mn oder mehr enthalten? Kathodenseitig werden durch diese höhere Mn-Dotierung Oxidschichtdicken erreicht, die nahezu eine Größenordnung über jener von ITM liegen (Bild 5.22). Zudem kommt es, ohne dass es durch die Legierungstechnik beabsichtigt wurde, anodenseitig zur Bildung von MnO, wie auch in [146] an Crofer in Anodengasatmosphären mit höheren Feuchtegehalten bestätigt wird.

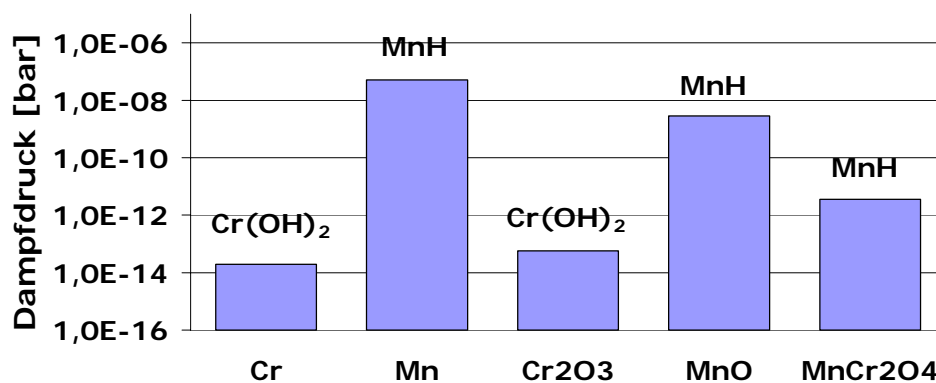


**Bild 5.30:** Isothermes Mn-Cr-O<sub>2</sub> Phasendiagramm der Cr-Mn Oxidphasen gerechnet bei 850°C unter der Verwendung von FactSage 5.5 auf Basis thermodyn. Daten von [89]; das strichlierte Rechteck kennzeichnet typische  $p\text{O}_2$  von Anodengasen von etwa E-15 bis E-20atm.



Bild 5.30 zeigt, dass für ein breites Spektrum von Anodengasen mit unterschiedlichen  $pO_2$  kubischer CrMn-Spinell und  $Cr_2O_3$  bis etwa 35 Atom% Mn stabil sind. Befindet sich mehr Mn auf der Oberfläche, bildet sich MnO. Das ist eindeutig bei ITM14 und für Crofer der Fall.

Ein weiterer Aspekt, der größere Mengen Mn in Frage stellt, ist allerdings auch ein bisher weitgehend unerforschtes Phänomen: Die Abdampfung von Mn in Anodengas. Thermodynamische Berechnungen mittels FactSage zeigen, dass sie in Anodengas größere Relevanz als Cr-Abdampfung hat (Bild 5.31). Stanislawski et al. [30] konnten das Abdampfen von Mn in Anodengas jüngst erstmals quantifizieren. An JS-3, chemisch identisch mit dem hier geprüften Crofer, wurden in 95% Ar, 4%  $H_2$  und 1%  $H_2O$  im Mittel bei 800°C und 900°C um jeweils eine Größenordnung höhere Abdampfwerte von Mn- als von Cr-Spezies gemessen; obwohl gut 50mal so viel Cr (22 Masse%) wie Mn (0,4 Masse%) in der Matrix gelöst sind.



**Bild 5.31:** Dampfdrücke der gasförmigen Verbindungen über relevanten Elementen und Oxiden in mit 5%  $H_2O$  befeuchtetem Anodengas bei 850°C; FactSage Kalkulationen [135].

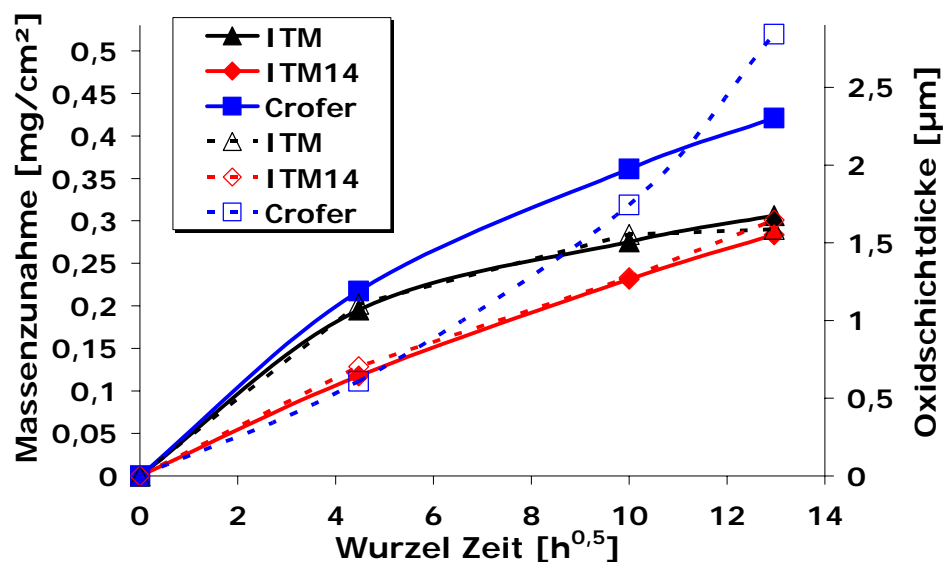
Bild 5.31 veranschaulicht, dass Mn nur in sehr geringen Mengen aus CrMn-Spinell ausdampfen kann. Für MnO liegt der Dampfdruck rund 3 Größenordnungen über dem Spinell. Für metallisches Mn liegt er eine weitere Größenordnung darüber, was aber nur dann in Bezug zu Mn-Abdampfung gebracht werden kann, wenn sich Risse in den Oxidschichten bilden können, und die metallisch blanken Oberflächen der Gasatmosphäre direkt ausgesetzt sind.

Die Mn-Abdampfung kann mit der chemischen Reaktion nach Formel 3.16, Kapitel 3.8.6, i.e. mit der Bildung von flüchtigem MnH aus MnO, in Bezug gebracht werden. Das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich mit steigendem  $H_2O$ -Gehalt nach links.

In [146], in der nach Anodengasauslagerung Mn-Verarmung in der äußeren Oxidschicht auf Crofer festgestellt wurde, wird davon ausgegangen, dass Mn-Abdampfung mit der Bildung von volatilen MnH unter Vermeidung der Bildung von MnO in Zusammenhang steht, da in der Röntgendiffraktometrie auf Crofer kein MnO festgestellt werden konnte.

Auch durch die Erkenntnisse der hier vorliegenden Arbeit erscheint das Abdampfen von MnH aus elementaren Mn wahrscheinlicher. So wurden auf der Oxidoberfläche von ITM14 nach 168h in befeuchtetem Anodengas größere Anteile von MnO mittels Röntgen-diffraktometrie ermittelt (Bild 5.13), auf Crofer wurde hingegen kein MnO gemessen. Es kann angenommen werden, dass Mn auf Crofer direkt zu volatilem MnH reagiert, Mn in ITM14 jedoch durch die dichte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht diffundieren muss, um an der Oberfläche zu MnO zu reagieren.

In Analogie zu dieser Theorie verdeutlicht Bild 5.32, dass die Zunahme der Oxidschichtdicke auf Crofer nicht mit der Massenzunahme in Einklang steht. Zeigt die Massenzunahme ein subparabolisches Wachstum, liegt bei der Stärkenzunahme ein „superparabolisches“ Wachstum vor. Nach 168h befindet sich der Wert für die Stärkenzunahme über dem Vergleichswert der Massenzunahme, was auf Massenverlust aus dem Bulkmaterial schließen lässt. Bei den beiden ITM-Legierungen sind die Kurvenverläufe hingegen nahezu deckungsgleich [154].



**Bild 5.32:** Zyklische Oxidation bei 850°C über 42 Thermozyklen (168h) in mit 3,9%  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtetem Anodengas; strichlierte Linien (offene Symbole) repräsentieren die Schichtdickenzunahmen.

Die von Stanislawski et al. in [30] gemachten Annahmen bzgl. eines notwendigen Mn-Mindestgehaltes stehen nicht in Einklang mit den in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnissen. Dort wird behauptet, dass insbesondere für dünne Interkonnektorfolien, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, ferritische FeCr-Legierungen einen Mindestgehalt an Mn von 0,45 Masse% aufweisen sollten. Es käme sonst im Realeinsatz anodenseitig zu so starker Mn-Verarmung, dass kathodenseitig bei Schichtabplatzungen keine ausreichenden Mengen an schützendem  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell nachgebildet werden könnten. Die Folge sei eine schnelle Degradation der Zellspannung.

Die Aussagen von Stanislawski lassen sich durch die hier erbrachten Erkenntnisse relativieren. Abgesehen davon, dass kathodenseitige Abplatzungen in optimierten FeCr-Interkonnektormaterialien selbst unter zyklischen Bedingungen nicht beobachtet werden, könnte eine Mn-Verarmung nur unter der Annahme, dass es durch Rissbildung zum Freilegen blanker Oberflächen kommt, als relevant angesehen werden. Da aber Rissbildung auf ITM selbst nach zyklischer Belastung weder im Kathoden- noch im Anodengas beobachtet wurde, lässt sich die Mutmaßung, dass es durch zu geringe Mn-Gehalte zu Mn-Verarmung und damit möglicher Zelldegradation kommen kann, nicht verallgemeinern.

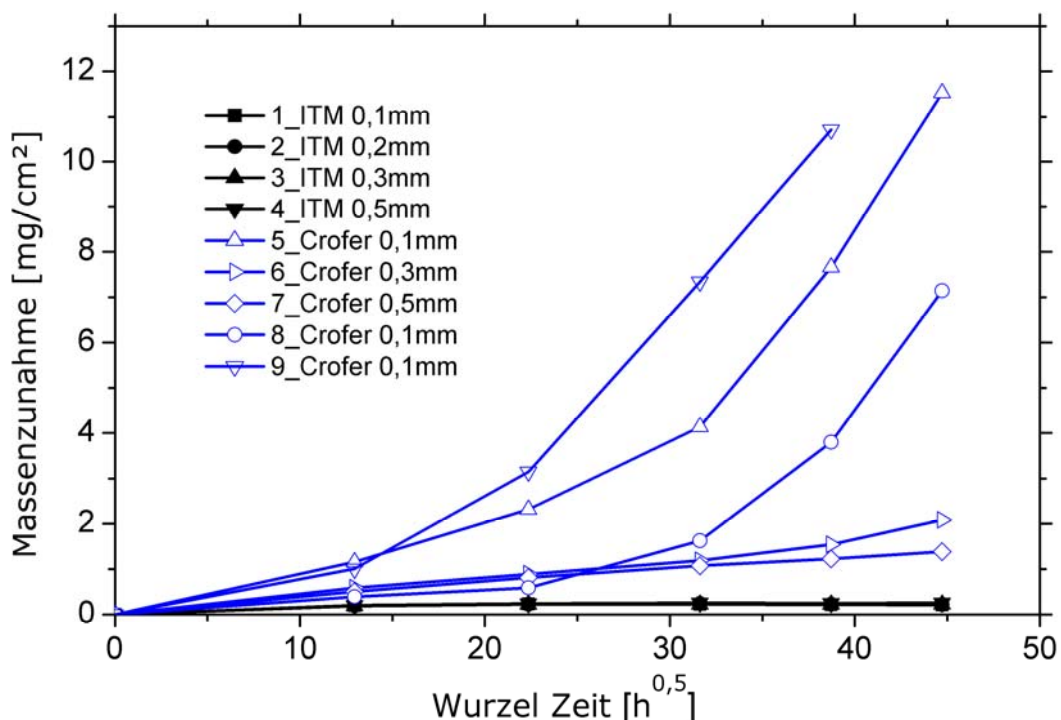
Durch mechanisches Legieren werden RE-Oxide in ITM fein verteilt, sodass sich auch im Anodengas eine dünne und dicht wachsende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht bilden kann, die das Abdampfen von Mn weitgehend verhindert.

#### 5.1.4 Oxidation dünner Folien in Kathodengas bis 2000h / 900°C

Wie bereits in Kapitel 3.3.2 erwähnt, ist es notwendig, für mobile SOFC-Anwendungen in sogenannten APUs, Stacks mit geringer Masse zu konstruieren. Da der Interkonnektor einen Gutteil der Masse eines SOFC-Stacks ausmacht, wird angedacht, Interkonnektorfolien von nur einigen Zehntelmillimetern einzusetzen [168].

Da bei solchen Qualitäten das Auftreten von Breakaway Oxidation zu vermuten ist, wurden in den vergangenen Jahren Untersuchungen der zu erwartenden maximalen Lebensdauer durchgeführt. Verschiedene ferritische FeCr-Interkonnektorlegierungen mit einer Wandstärke bis zu minimal 0,1mm wurden bei 800°C bzw. 900°C an Luft [145, 169] bzw. an Anodengas [170] ausgelagert. In diesen Arbeiten wurde, unter der Annahme parabolischen Wachstums und der Verarmung von Cr in der FeCr-Matrix unter ein kritisches Niveau von 16 Masse%, ein Modell für den Beginn von Breakaway Oxidation, i.e. Bildung schnell wachsender Fe-Oxide, die zur vollständigen Zerstörung des Substrats führen, vorgeschlagen. Unter der Voraussetzung, dass der Diffusionskoeffizient von Cr in der FeCr-Matrix deutlich höher als die parabolische Wachstumskonstante der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht ist, besagt dieser Ansatz, dass das Einsetzen von Breakaway mit abnehmender Substratdicke früher stattfindet und generell die Massenzunahme bei dünneren Folien höher ist.

Konkret wurde in [169] an 0,1mm dicken Proben der FeCr-Legierungen Crofer und ZMG (vgl. Tabelle 3.1) nach 2000h Auslagerung bei 900°C an Luft Breakaway Oxidation nachgewiesen.



**Bild 5.33:** Oxidation von verschiedenen ITM- und Crofer-Varianten in Kathodengas (Luft) bei 900°C (isotherm) bis 2000h, die genauen Bezeichnungen sind in Tabelle 4.3 dargestellt [137].

Um zu klären, ob unter diesen Bedingungen Breakaway Oxidation auch an ITM auftritt, wurden ITM und Crofer einem vergleichenden Oxidationstest unterzogen.

Die Temperatur wurde im Unterschied zu allen anderen, in dieser Arbeit durchgeführten Hochtemperaturuntersuchungen mit 900°C festgelegt; einerseits um einen Vergleich zu den Literaturdaten zu haben [145, 169], andererseits um die Interkonnektorfolien einer Art Maximaltemperatur auszusetzen. Es können bei SOFC-APUs Temperaturmaxima bis zu 900°C auftreten.

Bild 5.33 veranschaulicht die Massenzunahmen unterschiedlich dicker bzw. mit einem unterschiedlichen Oberflächenfinish versehener ITM- und Crofer-Proben. Genaue Angaben zu den verwendeten Materialien finden sich in Tabelle 4.3. Um Abweichungen vom parabolischen Wachstum zu veranschaulichen, erfolgte die Darstellung der Abzisse in der Wurzel-Zeit-Form. Von den eingesetzten Materialvarianten wurden jeweils vier Proben ausgelagert. Makroaufnahmen aller oxidierten Proben sind in Bild 5.34 abgebildet. Auf die Darstellung der Messabweichungen wurde in diesem Versuch verzichtet, da zum einen Breakaway sehr lokalisiert auftrat und dabei große Schwankungen registriert wurden, zum anderen es sich um einen Prinzipitest handelte, der einen Trend darstellen sollte.

An den 0,3mm sowie an den 0,1mm dicken Crofer-Proben konnte ein progressives Abweichen der Massenzunahme vom parabolischen Wachstumsverlauf beobachtet werden. Der „superparabolische“ Verlauf bei den 0,1mm Varianten deutet eindeutig auf Breakaway Oxidation hin, wobei das Einsetzen von Breakaway prinzipiell von der Art des Oberflächenfinishes beeinflusst wird.

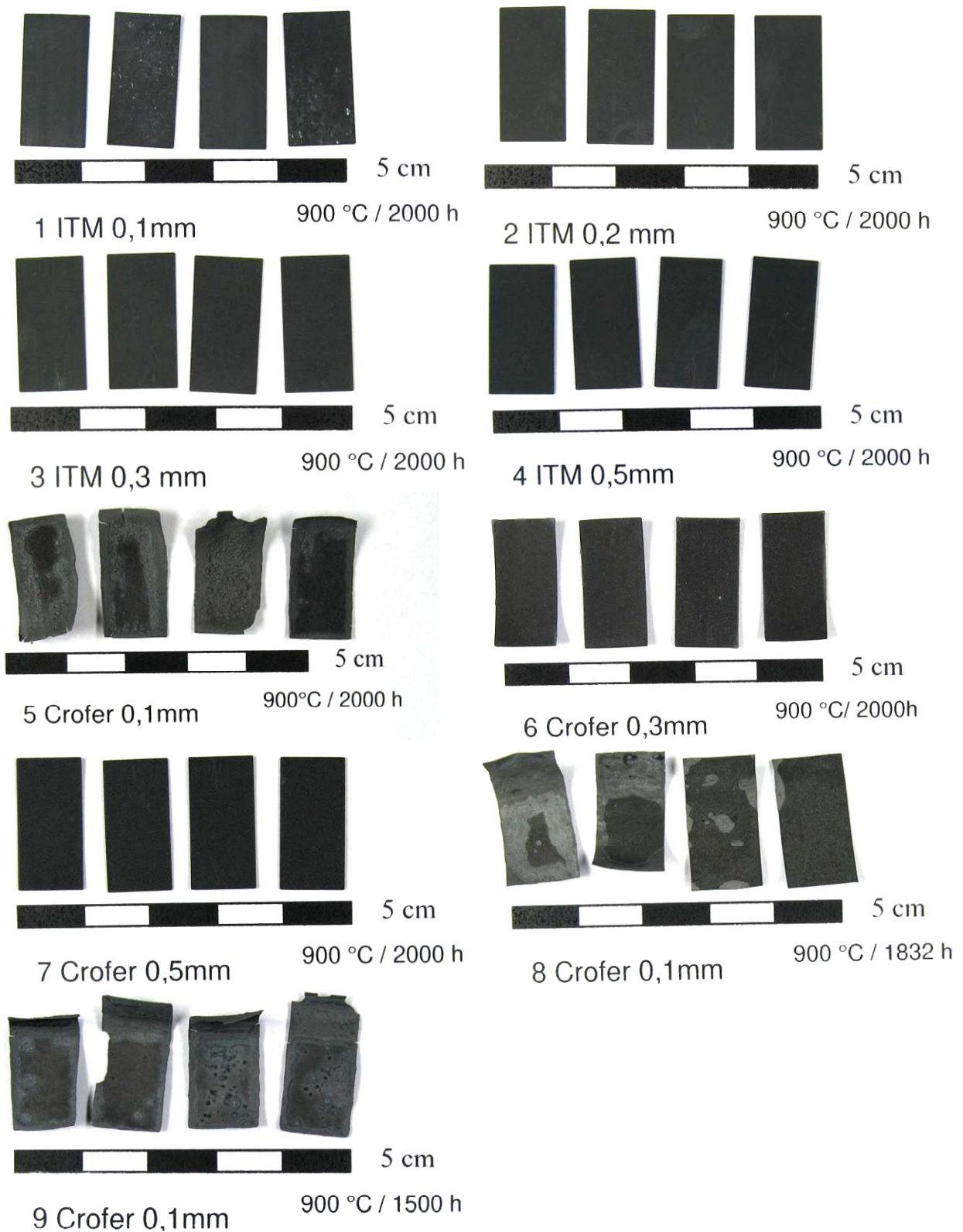
Bei den 0,1mm Crofer-Varianten konnte ein tendenzieller Einfluss des Oberflächenfinishes auf das Oxidationsverhalten registriert werden. Die gewalzten Oberflächen (#8) zeigten erst nach 500h verstärkte Massenzunahme, wohingegen die geschliffenen Proben (#5 und #9) mehrheitlich schon nach 168h Breakaway aufwiesen.

Dass im Allgemeinen sehr große Schwankungen in der Massenzunahme auftraten, verdeutlicht die Tatsache, dass selbst nach 1832h Probe 8d (Bild 5.34) nur an ihren Rändern Anzeichen von Breakaway zeigte.

Wie Bild 5.35, eine Detaildarstellung von Bild 5.33, veranschaulicht, trat an den 0,3mm dicken Crofer-Proben (#6) ab 1000h und deutlicher noch ab 1500h eine höhere Massenzunahme verglichen zu den 0,5mm dicken Crofer-Proben (#7) auf. Bild 5.36 verdeutlicht, dass es lokal an Kanten und Ecken bereits zu Aufwachsungen gekommen ist, die auf beginnende Breakaway Oxidation hinweisen.

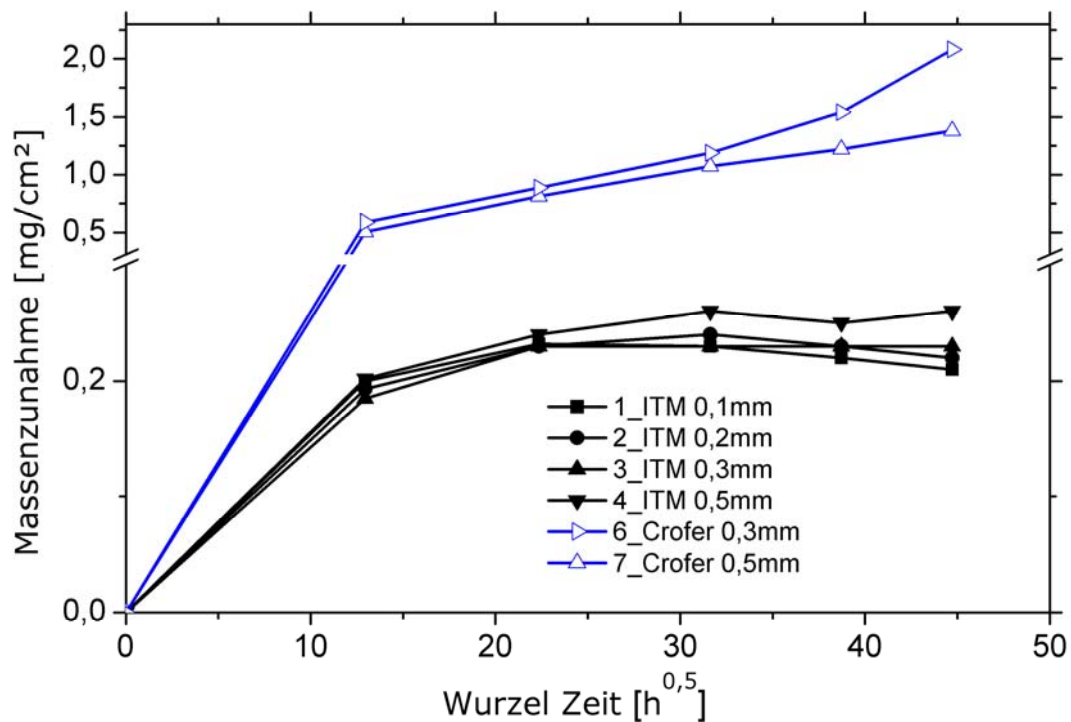
Keine Breakaway Oxidation zeigt 0,5mm dickes Crofer, folgt aber ebenfalls nicht dem klassischen parabolischen Wachstum. Die vermutliche Erklärung für eine leicht subparabolische Massenzunahme liegt in der Chromabdampfung begründet. Ein

Massenverlust von  $0,5\text{mg}/\text{cm}^2$  bei einer Auslagerung an Luft über 2000h korrespondiert mit typischen Cr-Abdampfwerten im Bereich von  $10^{-9}\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$  für  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - bzw. CrMn-Spinell-bildende FeCr-Legierungen [48].



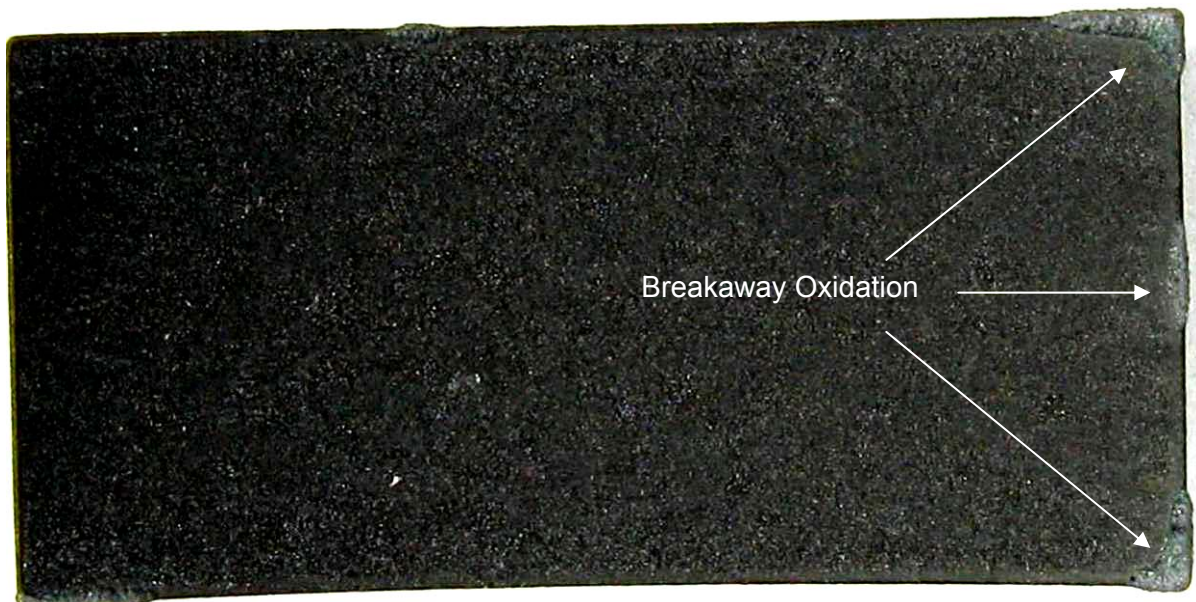
**Bild 5.34:** ITM und Crofer Proben nach max. 2000h in Kathodengas (Luft) bei 900°C; die Probennummern entsprechen der Bezeichnung in Tabelle 4.3; die Proben sind im Text von (a)-(d), hier von links nach rechts, bezeichnet [137].





**Bild 5.35:** Oxidation von ITM (alle Varianten) und Crofer (nur 0,3mm und 0,5mm) in Kathodengas (Luft) bei 900°C (isotherm) bis 2000h; die Ordinate ist unterbrochen, um die Unterschiede in der Massenzunahme auf ITM zu zeigen [137].

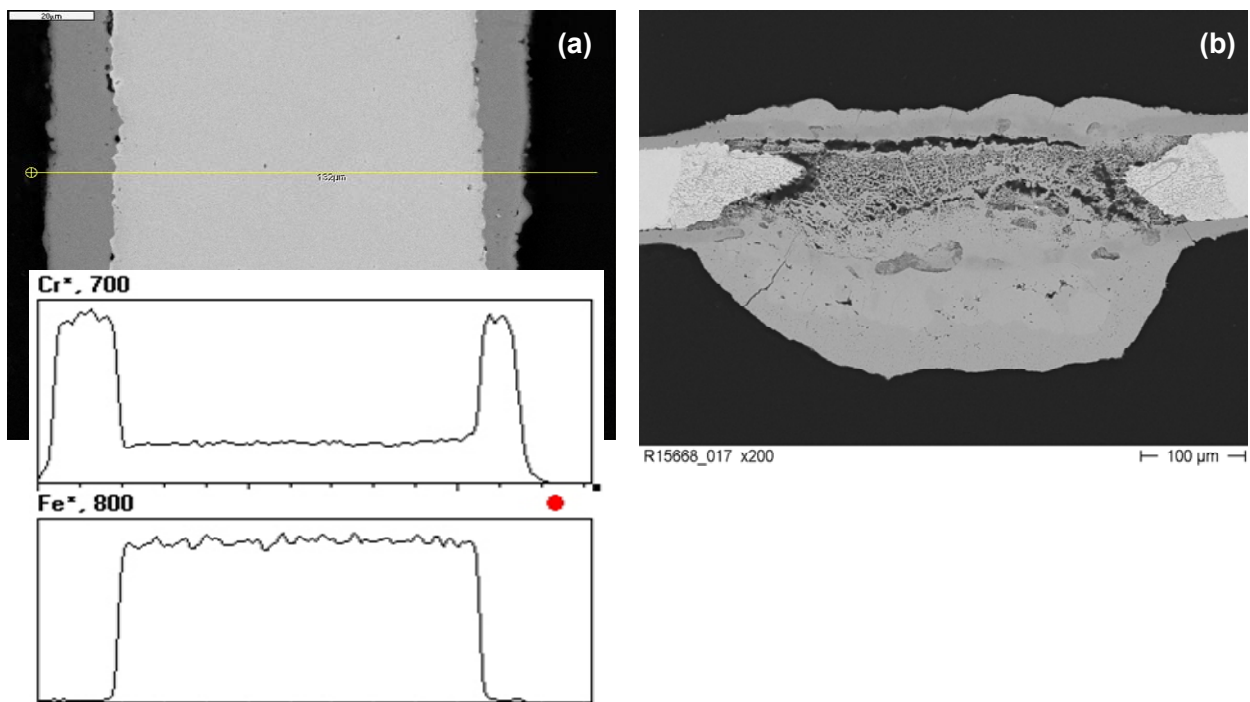
So wie die 0,5mm dicken Crofer-Proben zeigen sämtliche ITM-Varianten keine Anzeichen von Breakaway (Bild 5.34). Die Massenzunahmen von ITM verdeutlichen, dass es bei diesem Interkonnektorstoff unter den gegebenen Bedingungen kein dickenabhängiges Oxidationsverhalten gibt.



**Bild 5.36:** Crofer 0,3mm (#6a in Bild 5.34) nach 2000h bei 900°C in Kathodengas (Luft) [137].

Ähnlich dem Crofer kann auch bei ITM nach 2000h Auslagerung ein Massenverlust aufgrund von Cr-Abdampfung in der Größenordnung von  $0,5\text{mg}/\text{cm}^2$  erwartet werden. Unter Berücksichtigung dieser Massenverluste können für jene Proben, die im Versuchszeitraum keine Breakaway Erscheinungen aufweisen,  $k_p$ -Werte bei  $900^\circ\text{C}$  ermittelt werden. Sie liegen für Crofer bei  $5 \cdot 10^{-13}\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  (0,5mm Substratdicke) und für ITM bei  $8 \cdot 10^{-14}\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  (bis 0,1mm Substratdicke).

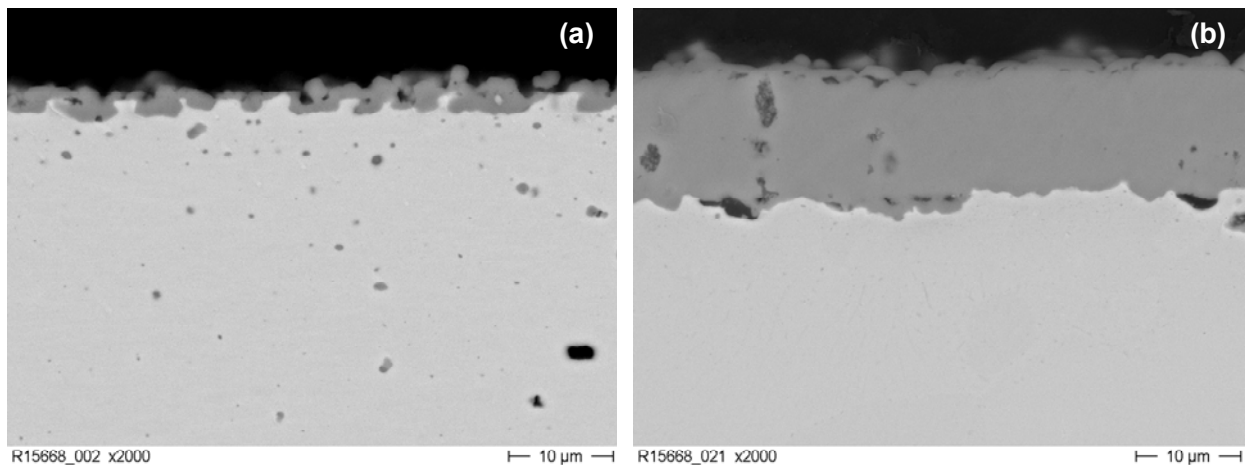
An der 0,1mm dicken Crofer-Folie mit der Probennummer 9b ist es nach 1500h Auslagerung lokal zu Breakaway Oxidation gekommen (vgl. Makroaufnahme in Bild 5.34). Bild 5.37(a) repräsentiert einen Bereich, in dem trotz Verarmung an Cr auf 12 Masse% noch kein Breakaway aufgetreten ist. Wie auch Bild 5.38(b) an der gleichen Probe zeigt, hat sich eine gut haftende, dichte Oxidschicht, in der keine Fe-Anteile festgestellt werden konnten, gebildet. Der EDX-Linescan weist über den Querschnitt der Probe ein nahezu ideal flaches Cr-Verarmungsprofil nach, was den Schluss zulässt, dass die Selbstdiffusion von Cr in der FeCr-Matrix nicht die Kinetik der Breakaway Oxidation bestimmt.



**Bild 5.37:** REM-Aufnahmen (BSE-Kontrast) von Crofer 0,1mm (#9b) nach 1500h in Kathodengas (Luft) bei  $900^\circ\text{C}$ : (a) EDX-Linescan, wo lokal kein Breakaway auftrat, (b) lokales Breakaway [137].

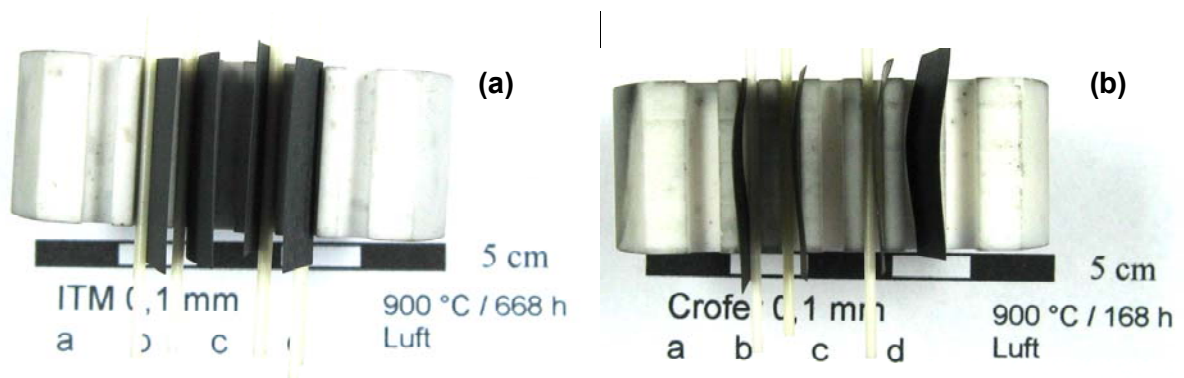
Es tritt der in den Grundlagen anhand von Bild 3.13 (Kapitel 3.8.5) beschriebene Oxidationsverlauf BE ein, der letztlich die vollständige Zerstörung des Substrats zur Folge hat. Ausgelöst wird Breakaway Oxidation (Bild 5.37(b)) jedoch offensichtlich durch lokale Strukturdefekte in der Oxidschicht, welche bei entsprechender Cr-Verarmung einen starken Einfluss auf die Nukleation und das Wachstum schnell wachsender Fe-Oxide haben.





**Bild 5.38:** REM-Aufnahmen (BSE-Kontrast) von (a) ITM 0,1mm (#1b) nach 2000h und (b) Crofer 0,1mm (#9b) nach 1500h bei 900°C in Kathodengas (Luft) [137].

Ähnlich wie Crofer hat ITM in der Dicke von 0,1mm einen über den Querschnitt konstanten Cr-Gehalt, es verarmt jedoch verglichen zu Crofer nur geringfügig. Die quantitative Analyse ergab einen Cr-Gehalt von 24,4 Masse%, etwa 1 Masse% weniger als im Ausgangsmaterial (Tabelle 4.1). Die REM-Aufnahme in Bild 5.38(a) zeigt eine dünne, wenn auch stark verwundene, aber gut haftende Oxidschicht.



**Bild 5.39:** Deformation 0,1mm dicker Folien aus (a) ITM (#1) nach 668h und (b) Crofer (#9) nach 168h bei 900°C in Kathodengas (Luft) [137].

Wie die Detailfotos in Bild 5.39 veranschaulichen, kommt es an ITM auch bei der 0,1mm Variante zu keiner optisch erkennbaren, makroskopischen Deformation. Die Crofer-Proben analoger Dicke verwinden sich hingegen bereits nach einer Auslagerungsdauer von nur 168h deutlich.

Warum sich die ITM-Proben nicht verformt haben, kann durch die geringere mechanische Wirkung der Oxidschicht auf den Grundwerkstoff erklärt werden. Einerseits erhöhen homogen verteilte, mittels mechanischen Legierens [6] eingebrachte, feinste  $Y_2O_3$ -Partikel die

Kriechbeständigkeit des Substrats (vgl. Kapitel 3.10 bzw. 5.3.3.2). Andererseits bilden sich auf ITM deutlich dünnere Oxidschichten aus (Bild 5.38), die zudem vermutlich geringere Wachstumsspannungen verursachen. Eine Studie von Zhu et al. [171] mittels In-situ-XRD bestätigt das für Beimengung von Y.

Entscheidend für die korrekte Interpretation der Ursache von Breakaway ist nun folgende Frage: Führt die Verformung der Probe zu verstärktem Oxidschichtwachstum und damit zu Cr-Verarmung unter ein kritisches Maß, oder ist von vornherein verstärkte Oxidation für Breakaway verantwortlich und die Probenverformung ist nur eine Konsequenz dessen?

Um diese Frage beantworten zu können, ist es sinnvoll, noch einmal die einzelnen Einflussfaktoren zusammen zu fassen: Auf 0,1mm dicken Crofer-Folien wächst die Oxidschicht deutlich schneller als auf gleich dicken ITM-Folien. Die FeCr-Matrix des Crofer verarmt merklich rascher an Cr und hat eine geringere Kriechbeständigkeit als ITM. Im Zuge der Oxidation kommt es bei Crofer zur makroskopischen Verformung der Proben. Überdies ist anzunehmen, dass die Oxidschicht auf ITM durch eine verbesserte Nukleation (vgl. Kapitel 5.1.1) geringere Wachstumsspannungen verursacht.

Aufgrund dieser Erkenntnisse kann geschlossen werden, dass die Relaxation oxidwachstumsbedingter Spannungen durch Kriechen im Metall generell bei Crofer-Folien, und insbesondere bei dünnen Crofer-Folien, leichter ablaufen kann. Makroskopisch führt dies zur Deformation der gesamten Probe, mikroskopisch hat die Relaxation möglicherweise Rissbildung im Oxid zur Folge, die verbunden mit Ausheilprozessen zu einem verstärkten Cr-Verbrauch in der Legierung führen kann. Es kommt so zur Verarmung an Cr unter einen Schwellwert, was letztlich Breakaway Oxidation verursacht. In der Literatur spricht man von mechanisch induziertem, chemischen Versagen (Mechanically Induced Chemical Failure - MICF) [73].

## 5.2 Flächenspezifischer Widerstand (ASR)

Wie bereits in den Kapiteln 3.7.2 und 3.12 erörtert, können Oxidschichten auf Interkonnektoren großen Einfluss auf die Leistungsdegradation einer SOFC haben. Ein Maß für die ohmschen Verluste, die sich am Übergang vom Interkonnektor zu den Elektroden einstellen, ist der flächenspezifische Widerstand oder *area specific resistance* (ASR). Der ASR der Oxidschicht definiert sich maßgeblich aus der spezifischen Leitfähigkeit, der Stärke und der Haftung des Oxids auf dem Interkonnektor.

Auch wenn Schutzschichten hoher elektrischer Leitfähigkeit aufgebracht werden, was typischerweise mit Verfahren wie APS, VPS, LPPS oder PVD erfolgt, so kann während des Betriebs die Bildung von Oxidschichten auf den Interkonnektoroberflächen nicht verhindert werden (vgl. Kapitel 3.9). Auf ITM-Legierungen zeigen dies in aktuellen Arbeiten Schliephake [134] an einer dichten PVD-LSM-Schicht [172] und Franco [173] an einer porösen VPS-LSCC-Schicht. Franco gibt für den Anteil der Oxidschicht am ASR des Schichtverbundes einen Wert von 63% an. Diese Daten unterstreichen die Bedeutung geringer ASR-Werte von Oxidschichten.

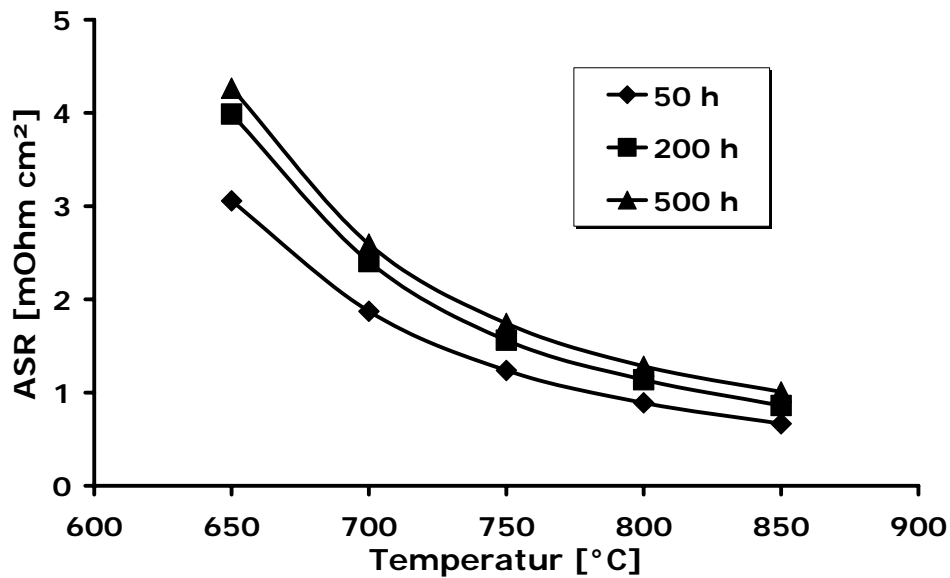
In der Literatur sind, bezogen auf die gesamte Lebensdauer einer SOFC, unterschiedliche Höchstwerte für den ASR von Oxidschichten publiziert. [81] beispielsweise gibt in einer aktuellen Publikation einen Wert von  $100\text{m}\Omega\text{cm}^2$  an. [2] unterscheidet elektrodenspezifisch und gibt  $30\text{m}\Omega\text{cm}^2$  als Schwellwert für den Kathodenübergang bzw.  $10\text{m}\Omega\text{cm}^2$  für den Anodenübergang an.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der ASR-Messungen an Interkonnektorlegierungen mit geringen (ITM) und mit höheren Mn-Gehalten (ITM14 und Crofer) dargestellt. Abschließend werden, aus gemittelten Oxidschichtdicken, die spezifischen Leitfähigkeiten der gebildeten Oxide bestimmt und mögliche Einflüsse diskutiert.

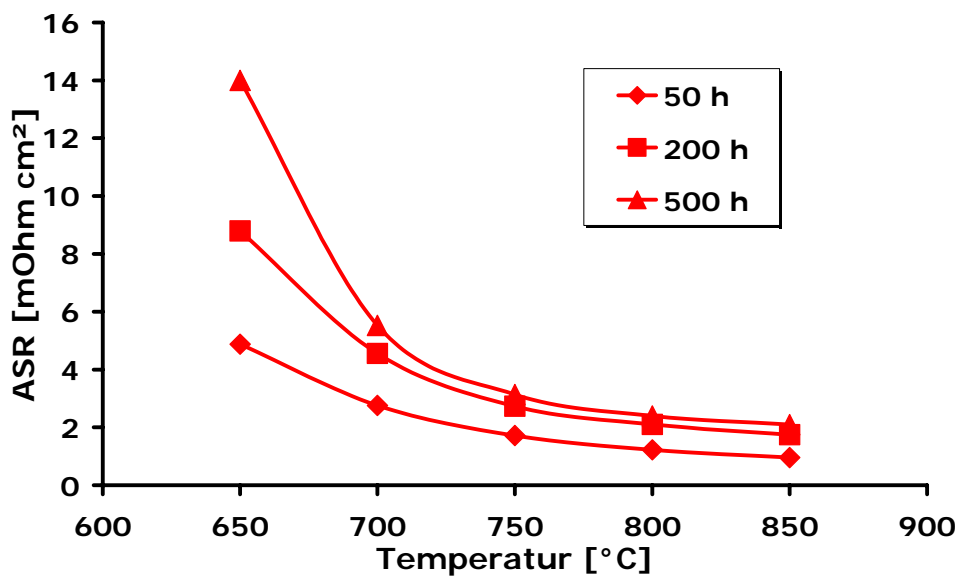
### 5.2.1 Messungen bis 500h Voroxidationszeit

Alle hier angegebenen Messungen wurden an 50h, 200h und 500h bei  $850^\circ\text{C}$  in Luft voroxidierten Proben durchgeführt. Die Messwertstreuungen an einer Probe lagen typischerweise bei einem Prozent des Messwertes, wobei bei höheren Temperaturen eine leichte Drift festzustellen war. Die Streuungen innerhalb eines Probentyps (gleiche Voroxidationsdauer, gleiches Material) lagen bei ITM zwischen 5% und 20%. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Messfehlern von Holt [87], der 20% für Messungen an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  publizierte. Für ITM14 und Crofer wurden deutlich höhere Streuungen von tlw. über 40% beobachtet, wobei die Messfehler bei längeren Voroxidationszeiten größer wurden. Bei allen drei Legierungen wurden bei tieferen Messtemperaturen größere Messfehler beobachtet.

Bild 5.40 zeigt die ASR-Verläufe von ITM. Mit steigender Temperatur fallen die flächenspezifischen Widerstände ab, was der Charakteristik des kovalenten Atombindungszustandes entspricht. Bei 850°C liegt der ASR nach 500h Voroxidation etwa bei 1mΩcm<sup>2</sup>. Die Werte nehmen insbesondere bei hohen Messtemperaturen mit längeren Voroxidationszeiten nur geringfügig zu.



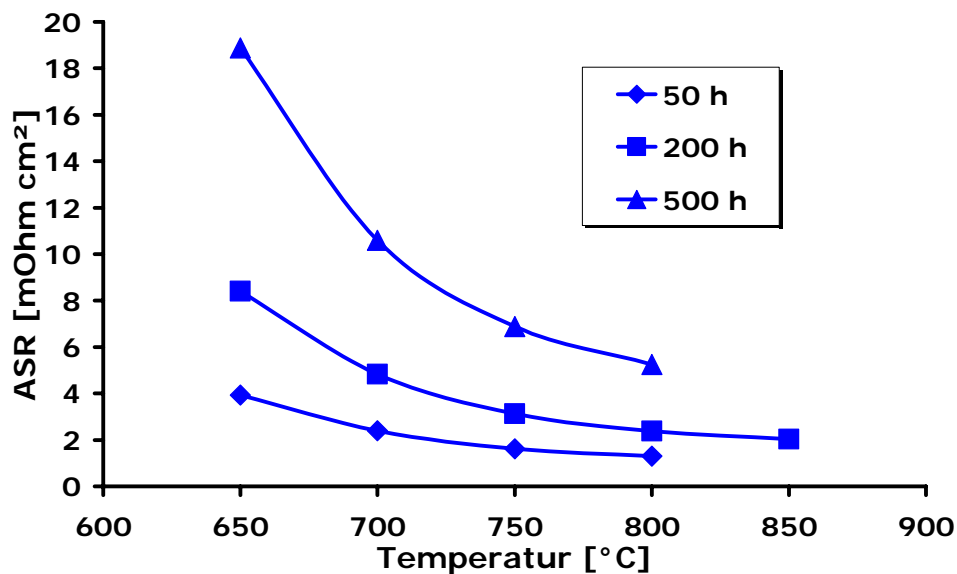
**Bild 5.40:** ASR-Werte an ITM dargestellt über der Temperatur nach unterschiedlichen Voroxidationszeiten bei 850°C an Luft; die Messungen wurden ebenso an Luft durchgeführt.



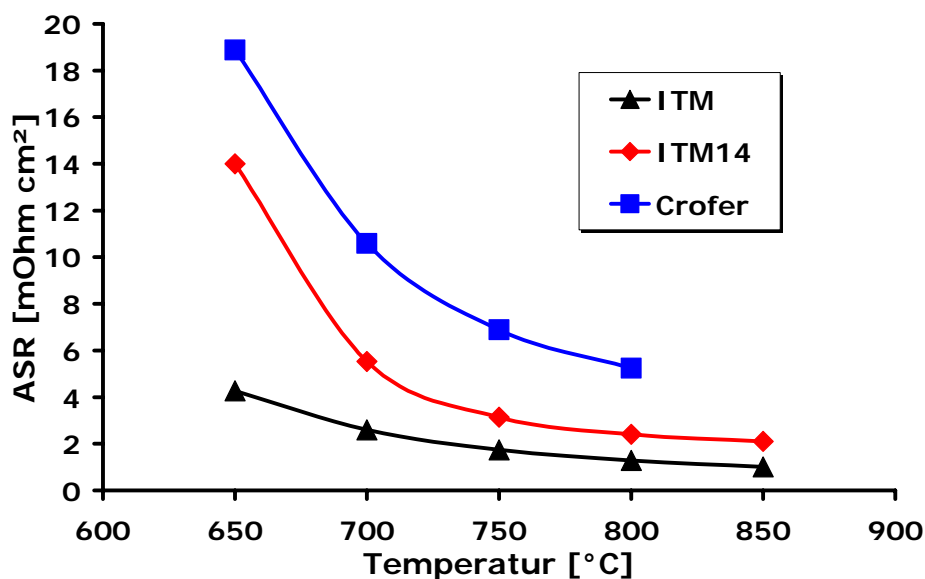
**Bild 5.41:** ASR-Werte an ITM14 dargestellt über der Temperatur nach unterschiedlichen Voroxidationszeiten bei 850°C an Luft; die Messungen wurden ebenso an Luft durchgeführt.

Bild 5.41 veranschaulicht die ASR-Verläufe an ITM14. Bei 850°C und 500h Voroxidationsdauer liegt der Wert etwa doppelt so hoch wie bei ITM. Hin zu 650°C steigt der ASR deutlicher an als bei ITM.

Ähnlich wie mit ITM14 verhält es sich mit Crofer, allerdings sind die ASR-Werte generell höher (Bild 5.42). Vor allem bei 500h Voroxidation wurden höhere Werte als bei den beiden ITM-Legierungen gemessen. Bei 850°C konnten die Proben nach 50h und 500h Voroxidation nicht ausgewertet werden, da sie keine gültigen Messwerte erbrachten, i.e. der charakteristische Abfall im ASR zu höheren Temperaturen nicht gegeben war.



**Bild 5.42:** ASR-Werte an Crofer dargestellt über der Temperatur nach unterschiedlichen Voroxidationszeiten bei 850°C an Luft; die Messungen wurden ebenso an Luft durchgeführt.



**Bild 5.43:** ASR-Werte aller drei Legierungen im Vergleich nach 500h Voroxidation bei 850°C an Luft; die Messungen wurden ebenso an Luft durchgeführt.

Bild 5.43 verdeutlicht die Unterschiede aller drei Legierungen in den ASR-Werten. Es zeigt sich, dass an ITM bei allen Temperaturen die geringsten ASR-Werte gemessen wurden. Besonders augenscheinlich ist der Unterschied bei tiefen Temperaturen.

In Tabelle 5.4 sind die mittleren Oxidschichtdicken aller voroxidierten Proben inklusive der jeweiligen Standardabweichung dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Messwerte eine große Streuung aufweisen, die im Mittel in der Größenordnung der Messwerte liegt. ITM weist mit Abstand die geringsten Oxidschichtdicken auf, was in Korrelation zu den Kathodengasergebnissen in Kapitel 5.1 steht.

**Tabelle 5.4:** Mittlere Oxidschichtdicke  $d$  mit der korrespondierenden Standardabweichung  $s$  nach Voroxidation von 50h, 200h und 500h.

Voroxidation [h]	ITM [ $\mu\text{m}$ ]		ITM14 [ $\mu\text{m}$ ]		Crofer [ $\mu\text{m}$ ]	
	$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	$s$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	$s$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	$s$ [ $\mu\text{m}$ ]
50	0,35	0,45	1,13	1,24	0,73	0,76
200	0,41	0,41	1,82	2,07	2,20	2,16
500	0,50	0,41	2,63	1,55	3,13	1,76

## 5.2.2 Diskussion

### 5.2.2.1 Bewertung der Messmethode

Die am häufigsten beschriebene Methode zur Bestimmung des ASR von Oxidschichten ist die 4-Punkt-Widerstandsmessung. Die Kontaktierung der Oberflächen wird fast immer mit Pt vorgenommen, wie u.a. in [32, 51, 81, 83, 84, 90, 92, 95, 96, 174] dokumentiert. Pt-Pasten werden dabei zumeist mit Pt-Netzen kombiniert. In vielen Veröffentlichungen werden jedoch stark divergierende Messwerte beschrieben. So berichten, jeweils an Crofer nach 100h bei 800°C in Luft, [37] und [175] von einem  $\text{ASR}=86\text{m}\Omega\text{cm}^2$  oder [81] von einem  $\text{ASR}=50\text{m}\Omega\text{cm}^2$ . In Geng et al. [42] werden ebenfalls ASR-Messungen an Crofer dargestellt. Obwohl sie die gleiche Messmethode, wie in [37] und [175] referenziert, angewendet haben, ermittelten sie bei 800°C einen  $\text{ASR}=10\text{m}\Omega\text{cm}^2$ . Dieser Wert korreliert sowohl mit den in dieser Arbeit ermittelten, als auch mit jenen in [34] veröffentlichten Ergebnissen.

Da Abweichungen von bis zu einer Größenordnung unter nominell annähernd gleichen Messbedingungen und unter Verwendung des gleichen Materials nicht auf Qualitätsunterschiede in der Oxidschicht allein beziehbar sind, müssen andere Einflussfaktoren ausschlaggebend sein. Auf Basis der in Kapitel 3.9 im Detail erörterten Parameter ist es schlüssig, mangelhafte Kontaktierung während der Widerstandsmessung für die sehr hohen ASR-Werte verantwortlich zu machen. In den meisten Publikationen wird jedoch dieser Zusammenhang nicht hergestellt. Lediglich Holt [87] und Holt et al. [176]

berichten, dass es bei Verwendung von Pt am Kontakt zur Bildung von Pt-Cr-Oxid kommt, welches zu einer Verfälschung des ASR-Wertes beitragen kann.

Aus diesem Grund wurde im Zuge dieser Arbeit zuerst die Funktionalität der 4-Punkt-Messmethodik eingehend überprüft [138], bevor die eigentlichen Messungen durchgeführt wurden. Wie auch schon von [2, 123] beschrieben, wurde Silber zur Kontaktierung der Oxidschichten verwendet. Durch seine niedrigere Schmelztemperatur konnte in der vorliegenden Arbeit während des Sinterns der Silberpunkte (vgl. Bild 4.5) eine gute Flächenkontaktierung erreicht werden, die durch die Detektierung von Lunkern  $>50\mu\text{m}$  an der Grenzfläche mittels US-Mikroskopie korrigiert wurde (Kapitel 4.3.3). REM-Analysen an bereits gemessenen Proben bestätigten, dass es bei der angewandten Methode nicht zur Bildung von Mischphasen an der Grenzfläche kommt.

#### 5.2.2.2 Spezifische elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma_{\text{el}}$ )

Untersuchungen in [134] zeigen, dass zwischen dem ASR und der Oxidschichtdicke ein annähernd linearer Zusammenhang besteht. Auch die großen Messwertstreuungen lassen sich mit Streuungen der Oxidschichtdicken in Bezug bringen. So kann die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{el}}$  bei den jeweiligen Temperaturen unter Verwendung von Formel 4.1 aus den in Kapitel 5.2.1 ermittelten ASR-Werten und den Oxidschichtdicken (Tabelle 5.4) errechnet werden. Die  $\sigma_{\text{el}}$ -Werte der auf den untersuchten Legierungen gewachsenen Oxide sind in Tabelle 5.5 für Temperaturen zwischen  $650^\circ\text{C}$  und  $850^\circ\text{C}$  dargestellt und werden mit Werten von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bzw. verschiedenen  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinellen aus der Literatur [51, 90, 91] verglichen.

**Tabelle 5.5:** Spezifische elektrische Leitfähigkeit der Oxidschichten auf ITM, ITM14 und Crofer verglichen mit Literaturdaten von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ , welche an gesinterten Oxidpellets ermittelt wurden.

Legierung / Verbindung	$\sigma_{\text{el}}$ [S/cm] bei				
	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C
Oxid auf ITM	0,011	0,018	0,028	0,038	0,050
Oxid auf ITM14	0,021	0,041	0,069	0,092	0,110
Oxid auf Crofer	0,020	0,034	0,051	0,064	0,081
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ [90]	0,039	0,047	0,054	0,063	0,070
$\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ [51]	0,00071	0,00133	0,00238	0,00390	0,00624
$\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ [90]	0,00036	0,00070	0,00130	0,00253	0,00482
$\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ [91]	0,00079	0,00126	0,00200	0,00316	0,00447
$\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [51]	0,0072	0,0129	0,0221	0,0362	0,0553
$\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [90]	0,0156	0,0283	0,0461	0,0784	0,1221
$\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [91]	0,01778	0,03548	0,05623	0,07079	0,12589
$\text{CrMn}_2\text{O}_4$ [51]	0,210	0,358	0,584	0,890	1,327
$\text{CrMn}_2\text{O}_4$ [90]	0,114	0,199	0,309	0,492	0,702

ITM14 und Crofer haben etwa doppelt so hohe  $\sigma_{el}$ -Werte wie ITM. Bei 850°C liegt die Leitfähigkeit für die untersuchten Legierungen zwischen 0,05S/cm und 0,11S/cm, was in sehr guter Entsprechung zu Literaturdaten von  $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  steht. Auch Literaturdaten von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [90] liegen in diesem Bereich, welche durch Messungen von Holt [177] ( $\sigma_{el}=0,05\text{S/cm}$  bei 850°C) bestätigt sind. In beiden Quellen wurde die elektrische Leitfähigkeit an voll verdichtetem und undotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , das bei 1600°C gesintert wurde, ermittelt. Nagai [93] hingegen berichtet von  $\sigma_{el}=5,2\cdot 10^{-3}\text{S/cm}$ ; dieser Wert ist um eine Größenordnung geringer. Genauere Angaben über die Messmethode (Kontaktierung) und über die Porosität der gemessenen Proben werden in dieser Veröffentlichung jedoch nicht gemacht.

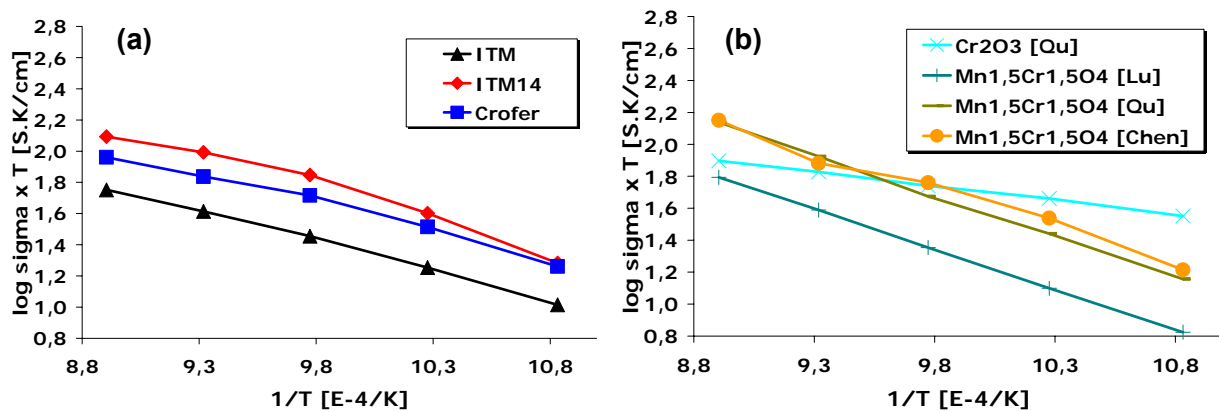
Anhand der in dieser Arbeit gemessenen  $\sigma_{el}$ -Werte konnte bestätigt werden, dass ein CrMn-Spinell der Zusammensetzung  $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  auf ITM14 und Crofer für die Größe des ASR bestimmend ist. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , das sich nach Kapitel 5.1 unter den gegebenen Bedingungen hauptsächlich auf ITM bildet, nur unwesentlich geringer als jene von  $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$  ist. Dass der ASR von ITM trotzdem deutlich geringer ist als der von ITM14 oder Crofer, ist auf die viel dünnere Oxidschicht des ITM zu beziehen.

Anders als in der SOFC-Literatur [42, 83, 84, 85, 86] angegeben, veranschaulichen die vorliegenden Ergebnisse, dass die Bildung eines CrMn-Spinells nicht ursächlich mit der Verringerung des ASR verknüpft ist. Im Gegenteil: Die Ergebnisse an ITM zeigen deutlich, dass ein geringer Mn-Gehalt zu einem Absenken des ASR führen kann.

In Bild 5.44 (a) ist die elektrische Leitfähigkeit der Oxide auf ITM, ITM14 und Crofer in der Darstellung  $\log(\sigma_{el}T)$  gegen  $1/T$  (vgl. Kapitel 3.9, Formel 3.17) aufgetragen. Die Kurvenverläufe von ITM14 und Crofer fallen zu tieferen Temperaturen hin merklich ab, i.e. die Aktivierungsenergien werden mit sinkender Temperatur größer. Eine mögliche Ursache dafür könnte die Wirksamkeit von Elektronendefekten auf das Leitfähigkeitsverhalten sein [177]. Für genauere Aussagen stehen jedoch keine Literaturdaten zu CrMn-Spinellen zur Verfügung.

Der Vergleich von Bild 5.44(a) mit Bild 5.44(b) zeigt, dass die Aktivierungsenergie  $E_a$  bei ITM, das weitgehend aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aufgebaut ist, etwa um einen Faktor zwei höher ist als bei undotiertem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nach [90] (0,33eV gegenüber 0,15eV). Eine mögliche Ursache dafür ist die Defektstruktur, die sich bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf ITM durch den Gehalt an Ti bilden könnte. Es konnten Ti-Anteile von rund 2 Atom% nachgewiesen werden, ähnlich wie sie in [94] an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  untersucht wurden.

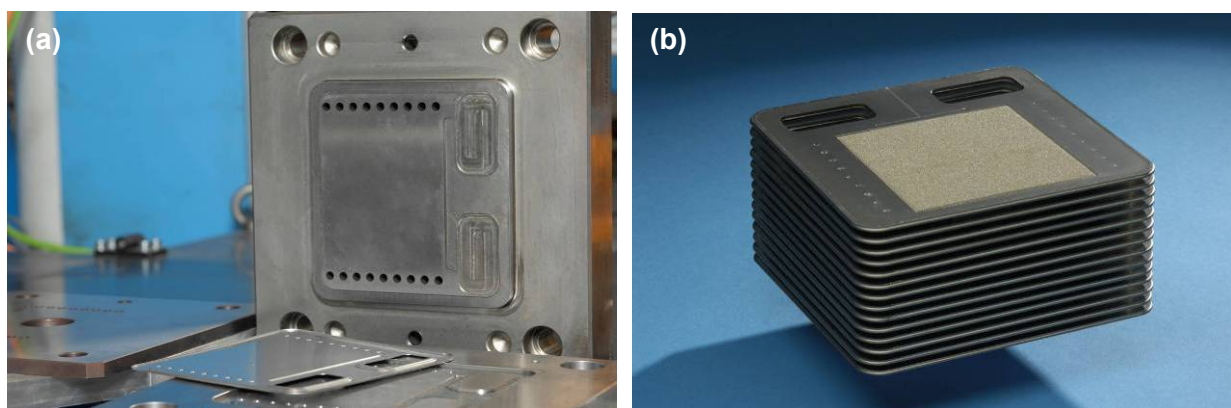




**Bild 5.44:**  $\log(\sigma_{el}T)$ - $1/T$  Darstellung: Aus der Steigung der näherungsweise als Geraden anzusehenden Verläufe kann die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden: (a) Werte der Oxide auf ITM, ITM14 und Crofer sowie (b) Referenzwerte für relevante Oxide aus der Literatur (vgl. Tabelle 5.5).

### 5.3 Mechanische Eigenschaften bei 850°C

Wie bereits in der Einleitung und tiefergehend in Kapitel 3.12 erläutert, werden Kassetteninterkonnektoren für den Einsatz in SOFC-APUs aus dünnen Folien mit einer Dicke von 0,5mm oder weniger gefertigt. Folienzuschnitten werden in der Regel Strukturen eingeprägt, die entweder Stützfunktion haben und/oder eine möglichst homogene Gasverteilung auf der Zelle bewerkstelligen. In dem in Bild 5.45 dargestellten Interkonnektor werden beispielsweise 18 Noppen eingebracht, die später im Stapel genau definierte Abstände sicherstellen sollen.



**Bild 5.45:** Interkonnektorkassette für eine SOFC-APU: (a) Prägestempel / Prägeteil, (b) Stapel (Stack) der fertigen Bauteile.

Zur besseren Kontaktierung und zur Vermeidung von Leckagen werden SOFC-Stacks im Betrieb mechanisch verspannt. Die so entstehende Last auf einzelne Interkonnektorbereiche kann bis zu 10 MPa betragen. Um die Formstabilität des gesamten SOFC-Stacks zu

gewährleisten, ist somit für den Interkonnektorwerkstoff eine Kriechfestigkeit (Kapitel 3.10.2) von 10MPa bei Betriebstemperatur (hier: 850°C) bezogen auf eine kumulierte Lebensdauer einer APU von etwa 5.000h bis 10.000h notwendig.

Ziel der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Verfahrensoptimierung zur Herstellung dünner Folien aus ITM ist es, eine ausreichend hohe Kriechbeständigkeit der ODS Legierung ITM sicherzustellen. Im folgenden Kapitel werden die zentralen prozesstechnischen Einflüsse für die Optimierung erörtert, Gefügemorphologien untersucht und anhand von mechanischen Kennwerten bei 850°C mit zwei Arten von Crofer bzw. mit der Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-freien IT-Legierung IT-7 verglichen.

In einer abschließenden Diskussion werden die Einflüsse der Oxiddispersoide auf die Kriechbeständigkeit bzw. auf die Kornstruktur analysiert. Vorgeschlagene Lebensdauerberechnungen zeigen die Foliendickenreduktion auf, die zum Erreichen der geforderten max. APU-Lebensdauer von 10.000h aus festigkeitstheoretischen Überlegungen möglich ist.

### 5.3.1 Verarbeitung von ITM

Mit ersten Bestrebungen, neben dem ODS-Cr-Basis Interkonnektorwerkstoff Ducrolloy [21] auch eine ODS-FeCr Legierung für den Einsatz in einer SOFC zu entwickeln [127], wurden Überlegungen angestellt, die klassische, sehr aufwendige, pulvermetallurgische Verfahrensrouten über Pulvermahlen-Hipen-Warmwalzen-Kaltwalzen durch eine neue, günstigere Methode zur Herstellung von Flachprodukten zu ersetzen. Von Glatz et al. wurde an einer IT-Legierung das Tape-Casting mit anschließendem Sintern als Methode zur Herstellung von porösen Substraten vorgestellt [34], welche sich durch nachfolgende Walz- und Glühschritte zu vollständig dichten Folien weiterverarbeiten lassen [35]. Folien aus ITM, die nach dieser Prozessfolge gefertigt werden, werden auch ITM-Low Cost [35] oder ITM-LC [129] genannt.

Im Zuge der Entwicklungsarbeiten zur Herstellung von Kassetteninterkonnektoren, wie sie in Bild 5.45(b) dargestellt sind, zeigte sich, dass sich fertigungsbedingt ungewöhnlich große Unterschiede in der Härte von endgeglühten ITM-LC Blechfolien ergaben. Erstaunlich war, dass auch Folien, die unmittelbar miteinander hergestellt worden waren, Schwankungen von 210 bis 280 in den HV5-Werten aufwiesen. Metallographische Untersuchungen zeigten, den Härtewerten entsprechend, deutlich unterschiedliche Gefüge.

Streuungen in dieser Größenordnung wurden für die Parameteranpassung der weiteren Verarbeitungsschritte wie Prägen oder Schweißen als problematisch angesehen. Zudem wurden auch Unterschiede in der Warmzugfestigkeit festgestellt sowie in der Kriechfestigkeit vermutet, die negative Auswirkungen auf die Formstabilität eines Stacks haben können. Schwankungen in der Kriechbeständigkeit von ODS-Legierungen, i.e. Unterschiede in der Spannungsabhängigkeit der Kriechrate  $\dot{\epsilon}_s$  von  $n=13-113$  (Kapitel 3.10.3), werden in der

Literatur durch Wunder [121] an PM2000 dokumentiert. Die Ursachen für dieses Verhalten sind in der unterschiedlichen Mikrostruktur begründet, konnten jedoch nicht endgültig in quantitativer Weise aufgeklärt werden.

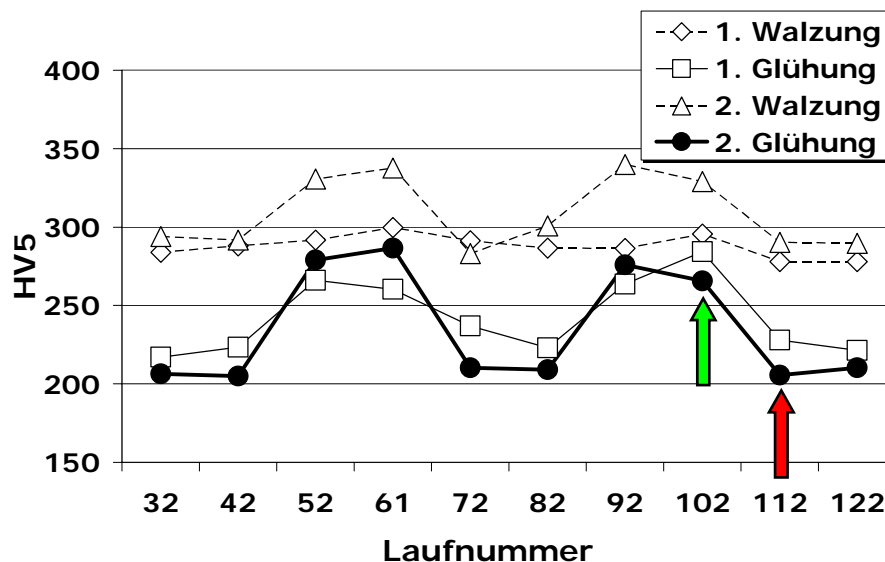
Um den negativen Effekten der Schwankungen in den mechanischen Eigenschaften begegnen und die Ursachen metallkundlich deuten zu können, wurden, innerhalb der hier vorliegenden Arbeit, die einzelnen Fertigungsstufen genauen Untersuchungen unterzogen. So wurden der Pulverherstellungsprozess und die Chemie verschiedener Pulverchargen, Dickenschwankungen von Grünfolien sowie der Sinterereinbau und die abschließenden Walz- und Glühschritte analysiert.

Es zeigte sich, dass die Pulverherstellung chemisch wie physikalisch sehr gut reproduzierbare Qualitäten ergab. Das Pulver als Ursache für Unterschiede in Morphologie und Härte der Folien konnte somit ausgeschlossen werden.

Da, wie in [35] publiziert, Grünfolien in sehr engen Dickentoleranzen hergestellt werden können, konnte auch ein Einfluss aufgrund von Schwankungen in der Foliendicke ausgeschlossen werden. Die auf eine Zielstärke von 0,5mm gewalzten Folien zeigten außerdem, bei kleinen Unterschieden im Umformgrad  $\phi$ , keine signifikanten Schwankungen in der Härte. Es wurde jedoch während des Walzens beobachtet, dass manche Folien bei gleicher Walzkraft einige Stiche mehr benötigten, um auf die Zielstärke umgeformt werden zu können. Diese Erkenntnis führte zu dem Schluss, dass die Wärmebehandlungen, d.h. die Glüh- bzw. Sinterprozesse, für die Härteschwankungen verantwortlich gemacht werden müssen.

#### **5.3.1.1 Einfluss des Sinterprozesses bei ITM**

Um 100%-ige Rückverfolgbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Grünfolien nummeriert und deren Position im Ofen bei der nachfolgenden Sinterung dokumentiert. Die anschließenden Glüh- und Walzschritte führten wiederum zu den schon beobachteten Härteschwankungen. Die an jeder 10. Folie bestimmten HV5-Werte zeigten eine systematische Abfolge (Bild 5.46). Trotz identischer Abnahme beim Walzen erhöhten sich die Unterschiede in den Härtewerten mit zunehmender Fertigungstiefe. So sind nach der 1. Walzung, bei der es zur nahezu vollständigen Verdichtung der Folien kommt, kaum Schwankungen in den HV5-Werten erkennbar. Jedoch bereits nach dem ersten Glühschritt heben sich jene Folien durch höhere Härtewerte heraus, die nach der 2. Walzung (auf 0,5mm) und der Endglühung um etwa 70HV höhere Härtewerte erreichen.

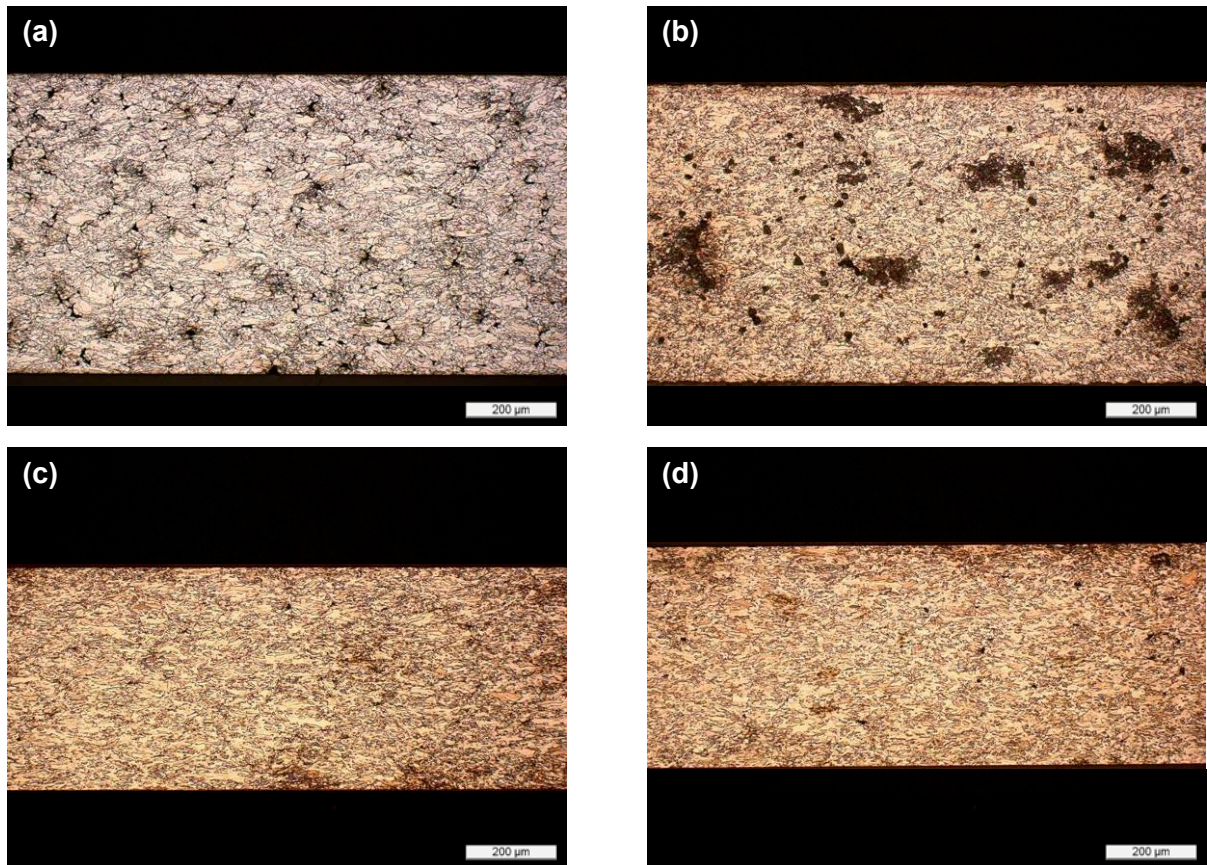


**Bild 5.46:** HV5-Härtemessungen an jeder 10. Folie nach den einzelnen Walz- und Glühsschritten; alle Folien wurden auf eine Endstärke von 0,5mm Dicke gewalzt.

Bei genauer Analyse der Sinterungen zeigte sich, dass die Art der Folienchargierung während der Sinterfahrt letztlich für die Härteschwankungen verantwortlich ist, i.e. die Ausprägung unterschiedlicher Gefüge und damit unterschiedlicher Härten nach den Glühsschritten nicht ursächlich mit den Glühungen selbst verknüpft ist, sondern bereits durch die Art des Einbaus während der Sinterung bewirkt wird.

Konkret konnte nachgewiesen werden, dass die in Bild 5.46 dargestellten Messfolien niedriger Härte (Laufnummer 32, 42, 72, 82, 112 und 122) bei der Sinterung mit einem Hilfsmittel vollständig abgedeckt waren, Messfolien hoher Härte hingegen (Laufnummer 52, 61, 92 und 102) frei gesintert wurden.

Es wurde je eine Folie beider Typen, konkret die Laufnummer 102 („frei gesintert-hart“) und 112 („abgedeckt gesintert-weich“), ausgewählt. Alle nachfolgend dargestellten Detailuntersuchungen wurden, sofern möglich, exemplarisch an diesen beiden Folien durchgeführt.

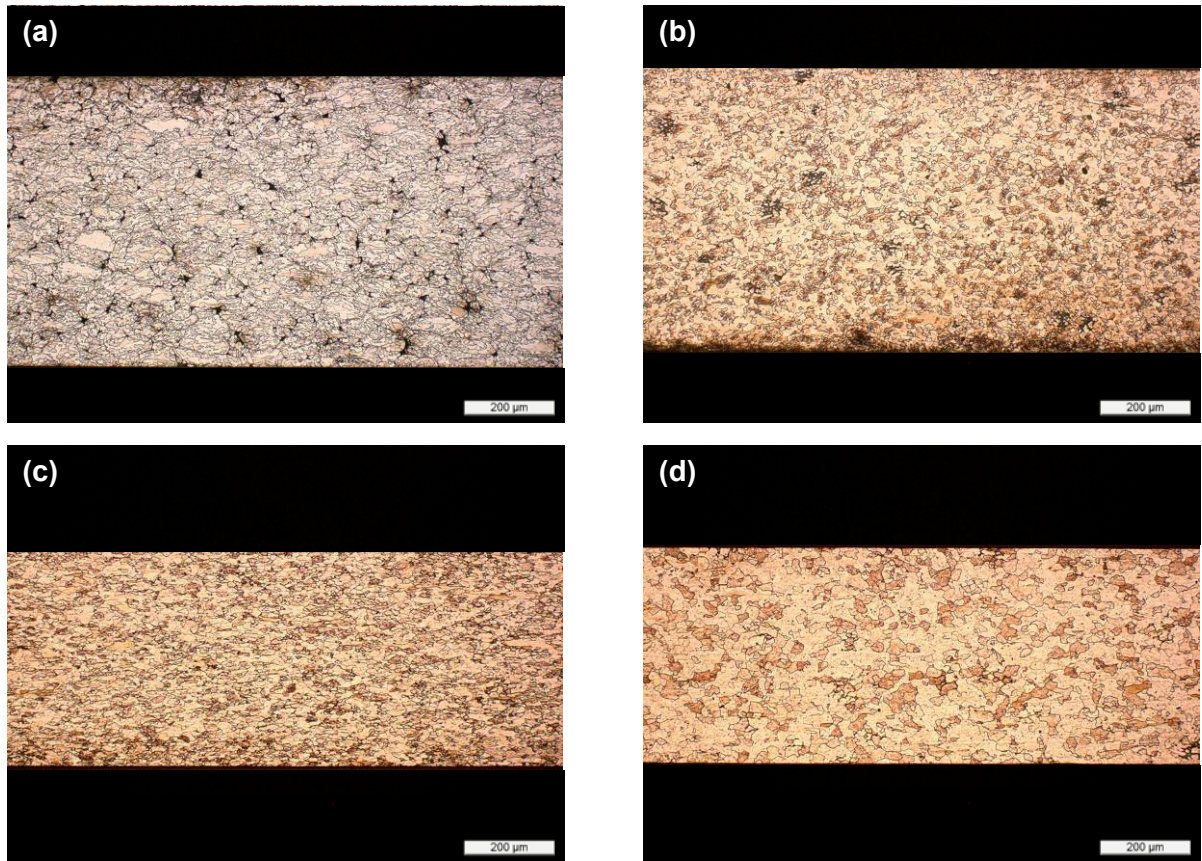


**Bild 5.47:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von geätzten Querschliffen in Walzrichtung an der ITM-LC-Folie mit der Laufnummer 102 („frei gesintert-hart“) nach (a) 1. Walzung, (b) 1. Glühung, (c) 2. Walzung und (d) 2. Glühung.

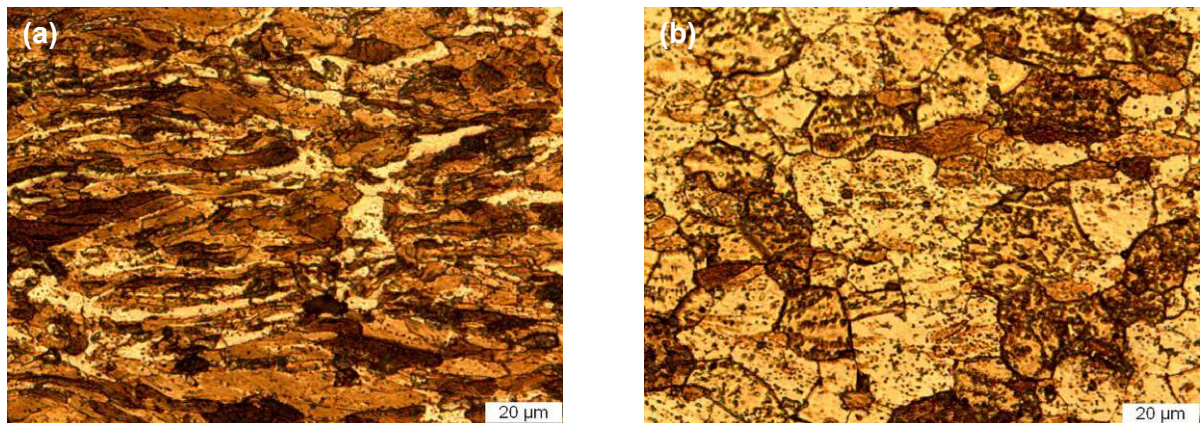
In Bild 5.47 und Bild 5.48 werden die Unterschiede in der Ausbildung der Gefügemorphologie über die Walz- und Glühprozesse an Blech 102 und 112 dargestellt. Der Vergleich der Bilder (b) nach der 1. Glühung zeigt, dass bei dem härteren Blech 102 eine deutlich höhere Restporosität vorhanden ist. Anders als bei Blech 112 ist keine Rekristallisation des Gefüges erfolgt, was sich auch in der nur sehr geringen Härteabnahme nach der 1. Glühung niederschlägt. Zudem waren für die Umformung von Blech 102 mehr Stiche nötig und das Material erfuhr eine größere plastische Dehnung in Walzrichtung. Bild 5.49 zeigt die deutlichen Unterschiede in einer Detailaufnahme. Die Längsstreckung der Körner veranschaulicht, dass bei Blech 102 nach der Endglühung das Walzgefüge weitgehend erhalten geblieben ist.

Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass frei gesinterte Folien demnach einen höheren Widerstand gegenüber Verformung bzw. gegenüber Gefügearholung oder -neubildung zeigen.





**Bild 5.48:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von geätzten Querschliffen in Walzrichtung an der ITM-LC-Folie mit der Laufnummer 112 („abgedeckt gesintert-weich“) nach (a) 1. Walzung, (b) 1. Glühung, (c) 2. Walzung und (d) 2. Glühung.

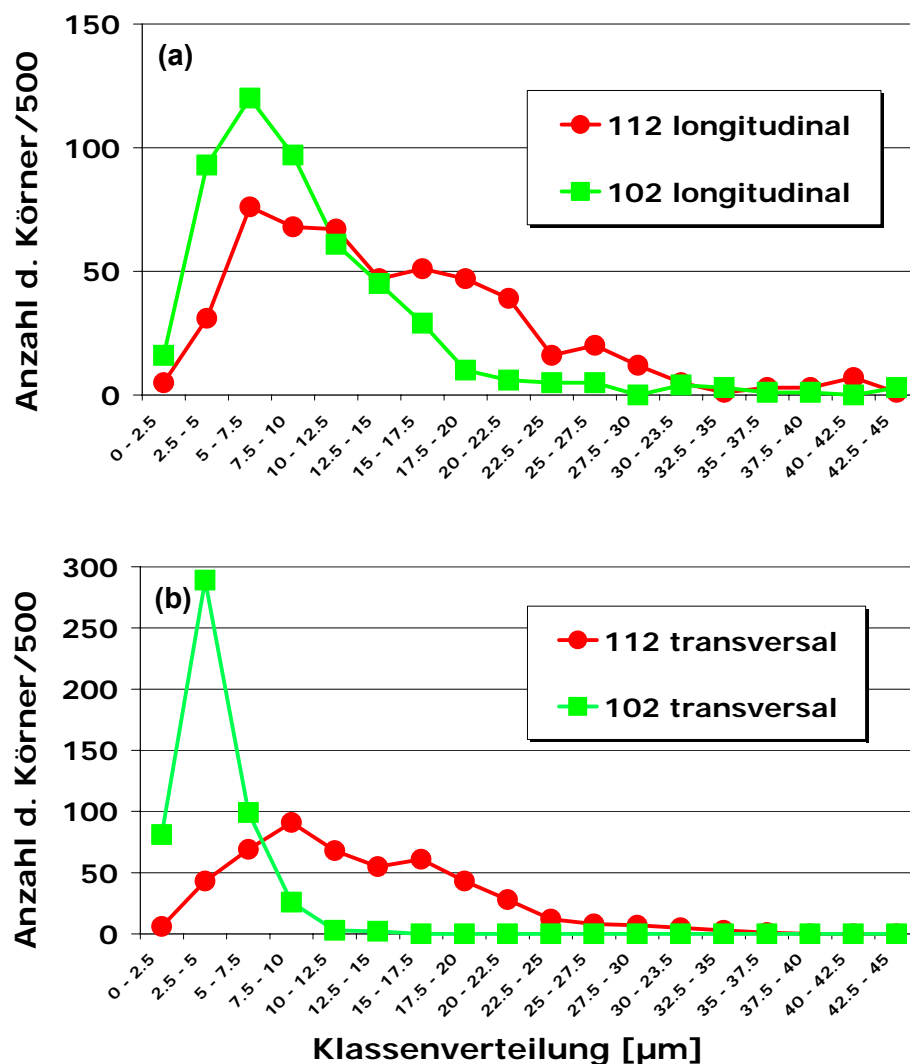


**Bild 5.49:** Lichtmikroskopische Detailaufnahmen von geätzten Querschliffen in Walzrichtung an der ITM-LC-Folie mit der Laufnummer (a) 102 („frei gesintert-hart“) und (b) 112 („abgedeckt gesintert-weich“) nach der 2. Glühung.

### 5.3.1.2 Quantitative Metallographie an ITM

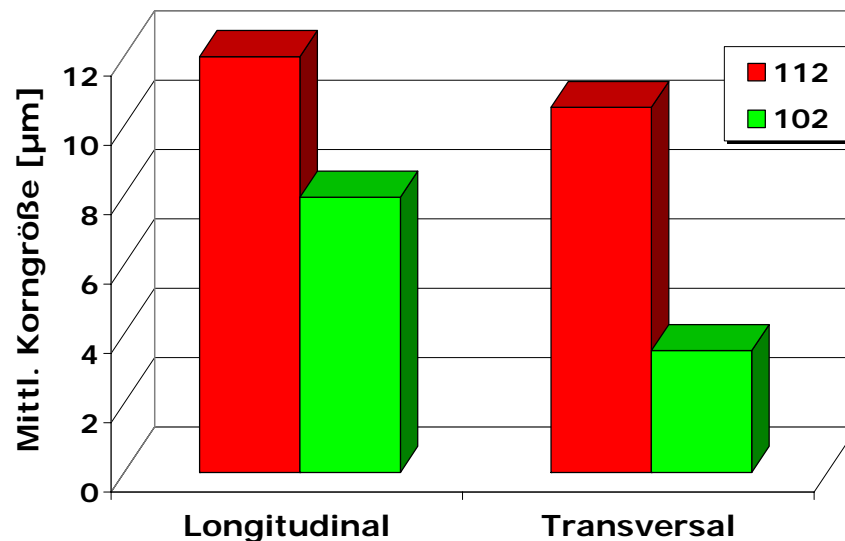
Lichtmikroskopische Aufnahmen der Gefüge von Blech 102 und 112 nach der 2. Glühung, wie sie in Bild 5.49 dargestellt sind, wurden im Anschluss mittels Sehnslängenverfahren quantitativ ausgewertet (Bild 5.50). Es zeigte sich, dass in Blech 112 die Korngrößen eine große Bandbreite aufweisen, wobei die Orientierung nahezu keine Rolle spielt. Die Korngröße in transversaler Richtung ist nur gut 10% geringer als in longitudinaler Richtung (Bild 5.51), sodass die Gefügestreckung, die während der Walzung erfolgt, so gut wie nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Deutlich anders verhält es sich mit Blech 102. Mehr als die Hälfte der gemessenen Körner in transversaler Richtung befindet sich in der Kornklasse  $2,5\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ , mit einem Mittelwert von  $3,5\mu\text{m}$  (Bild 5.51). Dass die mittlere Korngröße auch in longitudinaler Richtung geringere Messwerte ergab als bei Blech 112, lässt sich durch die leicht verwundene, nicht eindeutig in Walzrichtung orientierte Kornstreckung erklären.



**Bild 5.50:** Quantitative Auswertung der Gefüge von ITM-Blech 102 („hart“) und 112 („weich“) durch Zuordnung von je 500 Körnern in Größenklassen; **(a)** Auswertung in longitudinaler Richtung bzw. Walzrichtung, **(b)** in transversaler Richtung.



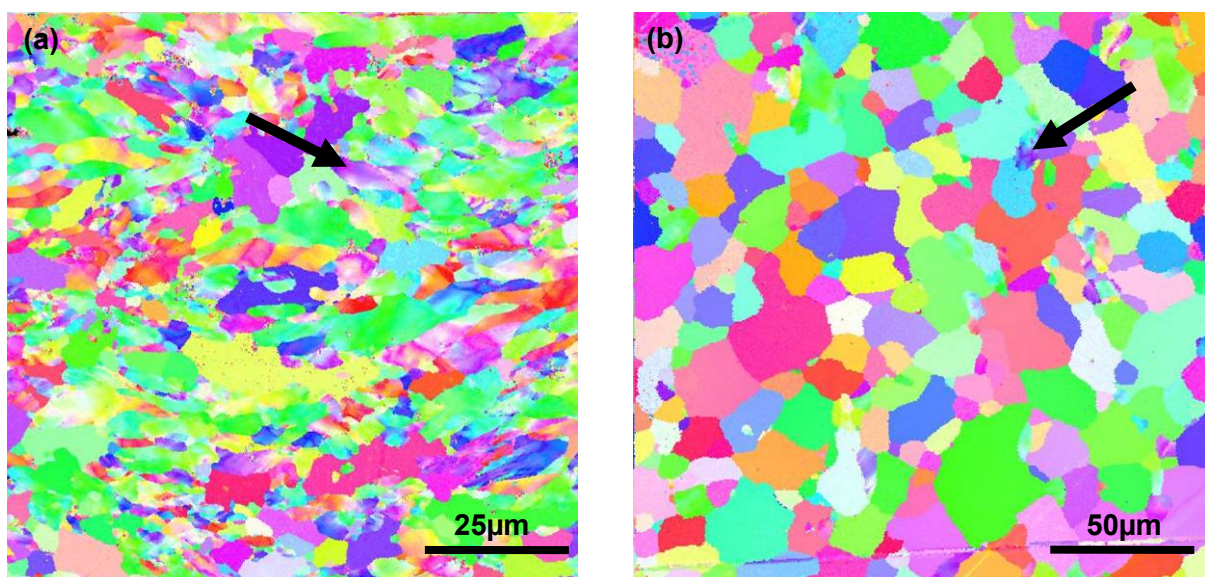


**Bild 5.51:** Mittlere Korngröße der Gefüge von ITM-Blech 102 („hart“) und 112 („weich“).

### 5.3.1.3 EBSD-Analysen an ITM

Um ein Verständnis für die Orientierung bzw. Suborientierung des Gefügebauaus der Bleche 102 und 112 zu erlangen bzw. zu erkennen, inwieweit sich eine Textur nach der 2. Glühung ausgebildet hat, wurden EBSD-Untersuchungen vorgenommen. Bestimmten kristallographischen Orientierungen der Körner wird jeweils ein Farbton zugewiesen.

Bild 5.52(a) zeigt Blech 102 („hart“). Die gleichmäßige farbliche Verteilung verdeutlicht, dass sich keine Textur gebildet hat. Es sind jedoch starke Verformungsspuren zu erkennen. Viele Körner haben in sich keinen einheitlichen Farbton, i.e. es handelt sich um verdrehte oder verkippte Bereiche, sogenannte Subkornstrukturen.



**Bild 5.52:** EBSD in Walzrichtung von (a) ITM-Blech 102 („hart“), in einem 100 x 100µm, und (b) ITM-Blech 112 („weich“) in einem 200 x 200µm Ausschnitt. Die Pfeile kennzeichnen Subkornstrukturen.



Nach Sherby et al. [119] kann die Größe dieser Subkornstrukturen durch die Anordnung der Dispersoide in ODS-Legierungen vordefiniert sein, was bei Blech 102 das Gefüge nach der abschließenden Wärmebehandlung nahezu unverändert erscheinen lässt. Trotzdem gibt es auch hier vereinzelte Körner, bei denen es zur Rekristallisation gekommen ist. Diese formen sich eher sphärisch aus und haben in sich eine einheitliche Orientierung.

Im Unterschied zu Blech 102 sind in Blech 112 (Bild 5.52(b)) nur in einzelnen, hauptsächlich kleineren Körnern Substrukturen erhalten geblieben. Das übrige Gefüge ist rekristallisiert, es ist keine Kornstreckung erkennbar und die Körner haben in sich einen einheitlichen Farbton. Wie bei Blech 102 hat sich auch hier keine Textur gebildet.

### 5.3.2 Zugfestigkeit und Kriechbeständigkeit

Wie eingangs dieses Hauptkapitels bereits erörtert, ist die Kriechbeständigkeit für die Funktionalität eines Kassetteninterkonnektors von besonderer Bedeutung. Zu deren Bestimmung sollten Kriechversuche durchgeführt werden, die das Belastungsszenario, bezogen auf das jeweilige Interkonnektordesign, während des Stackbetriebs nachstellen. Um jedoch eine allgemeine, d.h. auch eine designunabhängige Aussage zur Kriechbeständigkeit von Interkonnektorlegierungen machen zu können, wurden Warmzugversuche an ITM und, zum Vergleich, an anderen FeCr-Interkonnektorlegierungen durchgeführt. Neben den bereits im Detail metallkundlich untersuchten ITM-Varianten, wie sie von Blech 102 und Blech 112 repräsentiert werden, wurden partiell auch IT-7, eine IT-Legierung ohne  $Y_2O_3$  und Crofer bzw. Crofer H charakterisiert (chemische Zusammensetzung vgl. Tabelle 4.1).

Um die in Kapitel 5.3.1 beschriebenen, für die Verarbeitung von ITM maßgeblichen Einflüsse durch den Sintereinbau an weiteren Chargen zu verifizieren, wurden ITM F und ITM G in die Untersuchungen aufgenommen. ITM F wurde identisch zu ITM 102 frei gesintert und ITM G identisch zu ITM 112 abgedeckt gesintert verarbeitet.

#### 5.3.2.1 Zugfestigkeiten im Überblick

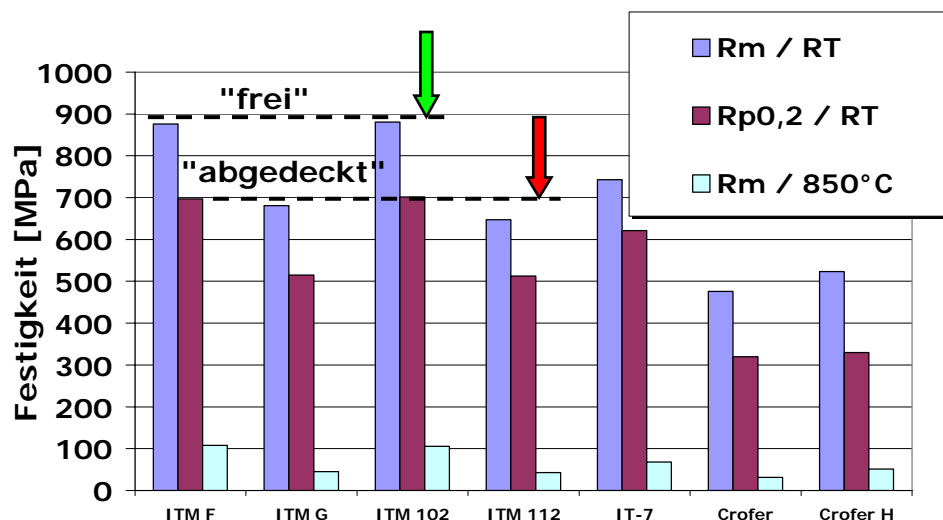
In Bild 5.53 sind nebed der  $R_{p0,2}$  bei  $850^\circ\text{C}$  auch die  $R_m$  und die  $R_{p0,2}$  bei Raumtemperatur sämtlicher untersuchter Interkonnektorlegierungen dargestellt. Für die vier ITM-Varianten lassen sich eindeutig zwei Grundtypen identifizieren. ITM F und ITM 102 erbringen bei RT nahezu identische, sehr gut reproduzierbare Werte. Dasselbe gilt für ITM G und ITM 112. Deren RT-Zugfestigkeit liegt jedoch etwa 200 MPa unter den Werten von ITM F / ITM 102. Die Unterschiede in den Festigkeiten stehen demnach in guter Korrelation zu den Schwankungen, die in der HV5 gemessen wurden (Bild 5.46) und lassen sich auf den in Kapitel 5.3.1.1 thematisierten Sintereinbau „frei“ bzw. „abgedeckt“ zurückführen. Interessant ist, dass diese Abhängigkeit auch bei  $850^\circ\text{C}$  beobachtet wird. Der ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ erreicht bei einer Dehnrates  $\dot{\epsilon}$  von  $1,7 \cdot 10^{-3}/\text{s}$ ,  $R_m$ -Werte von

über 100MPa, der Grundtyp „abgedeckt gesintert-weich“ hingegen nur  $R_m$ -Werte von etwa 45MPa.

Diese Charakteristik lässt den Schluss zu, dass auch bei 850°C die für ITM entscheidende Festigkeitssteigerung auf die Wirksamkeit von Teilchen zurückzuführen ist – Versetzungen umgehen entweder Teilchen (Orowan-Mechanismus) oder überklettern diese (Kapitel 3.10.1). Die Mischkristallhärtung, die auch zu Festigkeitssteigerung bei 850°C führt, liefert hier keinen zusätzlichen Festigkeitsunterschied der beiden ITM-Grundtypen, da diese sich chemisch nicht unterscheiden bzw. Mo homogen in den FeCr-Mischkristall einlegiert ist.

Der Tatsache, dass am  $Y_2O_3$ -freien IT-7 Festigkeitswerte gemessen werden, die zwischen jenen des ITM-Grundtyps „frei gesintert-hart“ und „abgedeckt gesintert-weich“ liegen, lässt folgenden Schluss zu: Während des mechanischen Legierens bilden sich feinste  $TiO_2$ -Teilchen [178], die ähnlich dem  $Y_2O_3$  die Festigkeit erhöhen. Überdies wurde das Material aus einem Pulverhipling gefertigt, sodass Teilchenvergrößerung durch längere Sinterzeiten bei sehr hohen Temperaturen ausgeschlossen werden kann. Die HIP-Temperatur lag deutlich unter der Sintertemperatur des LC-Materials.

Crofer, das als einphasig und praktisch teilchenfrei betrachtet werden kann, zeigt die geringsten Festigkeiten; Crofer H, durch Nb- bzw. W-Silizide verstärkt, nur unwesentlich höhere Werte.



**Bild 5.53:** Zugfestigkeit  $R_m$ , 0,2% Dehngrenze  $R_{p0,2}$  bei Raumtemperatur sowie  $R_m$  bei 850°C mit einer Dehnrates  $\dot{\epsilon} = 1,7 \cdot 10^{-3}/s$  von diversen Interkonnektorlegierungen; die ITM-Chargen werden in „frei“ oder „abgedeckt“ gesintert klassifiziert.

### 5.3.2.2 Warmzug bei 850°C mit unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten

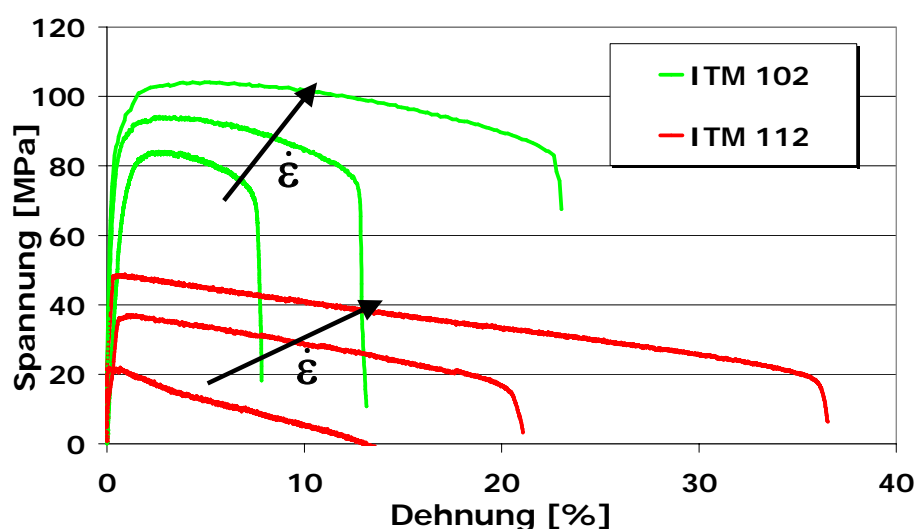
Langsame Verformungsprozesse sind in FeCr-Legierungen bei Temperaturen von 850°C thermisch kontrolliert bzw. diffusionsgesteuert. Für den Nachweis der Kriechbeständigkeit ist es demnach nicht ausreichend, Warmzugversuche bei hohen, der Realität nicht

entsprechenden Belastungsgeschwindigkeiten durchzuführen. Es ist jedoch bekannt [104], dass für partikelverstärkte, insbesondere dispersionsverstärkte Legierungen technische Schwellenspannungen bestimmt werden können (Kapitel 3.10.2).

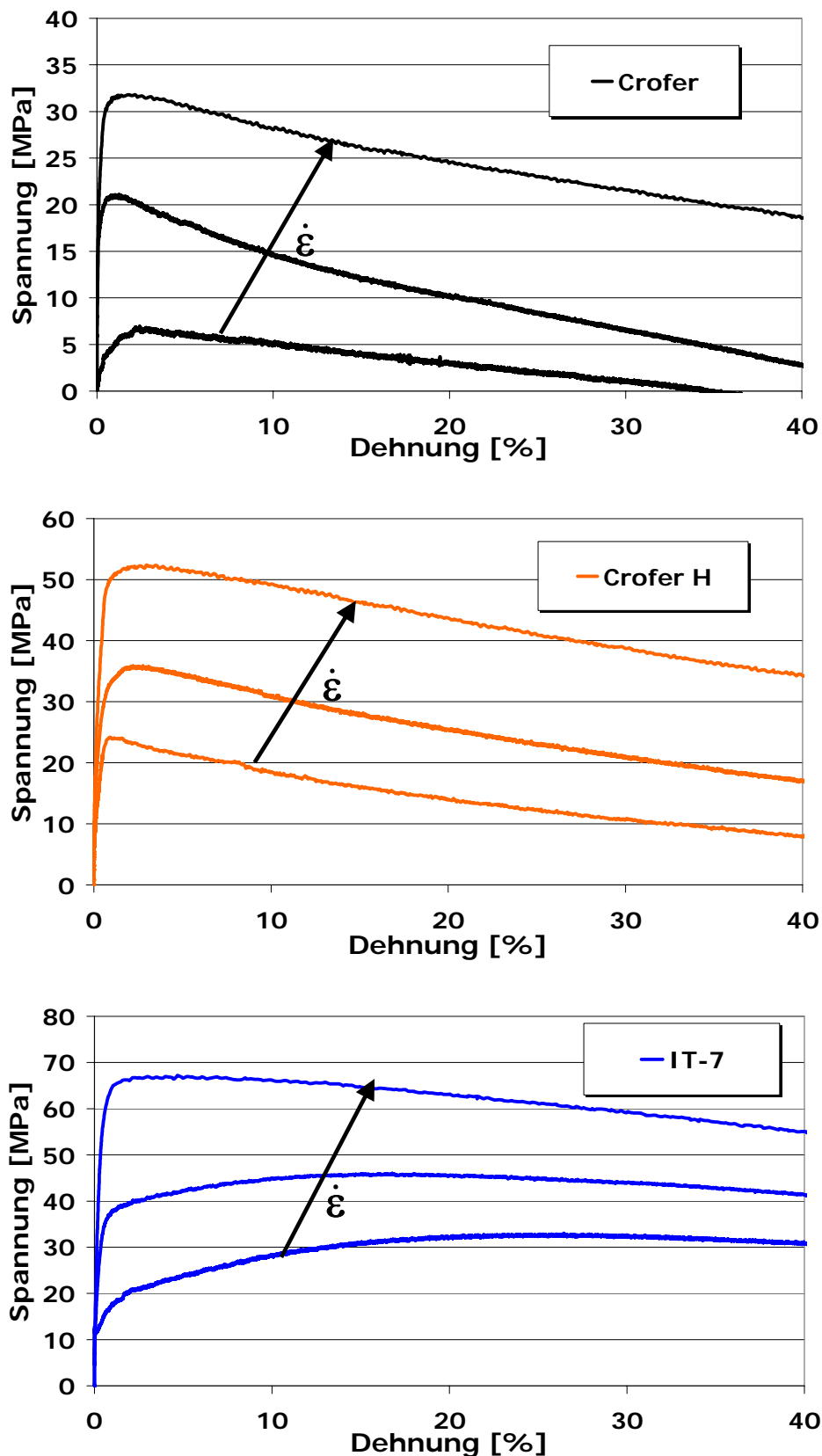
Die Abnahme der Zugfestigkeit bei verringerter Dehnrates kann einen für die Anwendung ausreichend guten Hinweis auf eine technische Schwellenspannung bzw. auf die Verwendbarkeit des Interkonnektormaterials geben. Nach [179] oder [117] ist es dafür zulässig, sofern sich der Verformungsmechanismus bei der gewählten Testtemperatur nicht ändert, statt zeitaufwändiger Kriechversuche auch Warmzugversuche mit kontrollierter Verformungsgeschwindigkeit durchzuführen.

Durch Bild 5.54 lassen sich die Unterschiede in der Warmzugfestigkeit bei variierender Dehnrates  $\dot{\epsilon}$  an den beiden ITM-Grundtypen „frei gesintert-hart“, repräsentiert durch ITM 102, und „abgedeckt gesintert-weich“, repräsentiert durch ITM 112, verdeutlichen. Liegt die Zugfestigkeit  $R_m$  bei ITM 102 bei einer Dehnrates  $\dot{\epsilon} = 1,7 \cdot 10^{-3}/s$  noch gut bei dem doppelten Wert von ITM 112 (106MPa gegenüber 47MPa), so nimmt diese bei Verringerung der Dehnrates bei ITM 112 proportional stärker ab. Bei einem  $\dot{\epsilon} = 1,7 \cdot 10^{-5}/s$  hat ITM 102 eine Zugfestigkeit von 84MPa, wohingegen ITM 112 nur noch  $R_m = 23\text{MPa}$  aufweist, i.e. gut ein Viertel des Wertes von ITM 102 hat.

Die  $\sigma$ - $\epsilon$ -Kurvenverläufe von ITM 102 bestätigen, dass es bei geringen plastischen Verformungen, auch bei  $850^\circ\text{C}$ , zunächst zu Verfestigung kommt. Bei ITM 112 hingegen ist  $R_m$  bei geringerer plastischer Verformung erreicht und die Spannungswerte fallen zu größeren Dehnungen hin linear ab. Die Bruchdehnung ist bei ITM 102 niedriger als bei ITM 112 und nimmt generell zu geringeren  $\dot{\epsilon}$ -Werten ab.



**Bild 5.54:**  $\sigma$ - $\epsilon$ -Verläufe von beiden ITM-Grundtypen, ITM 102 („frei gesintert-hart“) und ITM 112 („abgedeckt gesintert-weich“) bei  $850^\circ\text{C}$  in Walzrichtung; die Festigkeiten nehmen mit steigender Dehnrates  $\dot{\epsilon}$  zu ( $\dot{\epsilon} = 1,7 \cdot 10^{-5}/s$  bis  $1,7 \cdot 10^{-3}/s$ ).



**Bild 5.55:**  $\sigma$ - $\epsilon$ -Verläufe von Crofer, Crofer H und IT-7 (einer Variante von ITM ohne  $Y_2O_3$  und Mo), bei 850°C in Walzrichtung; die Festigkeiten nehmen mit steigender Dehnrates  $\dot{\epsilon}$  zu ( $\dot{\epsilon} = 1,7 \cdot 10^{-5}/s$  bis  $1,7 \cdot 10^{-3}/s$ ); aus Vergleichsgründen mit Bild 5.54 zeigen die Diagramme nur Dehnungen bis  $\epsilon = 40\%$ .

Die  $\sigma$ - $\epsilon$ -Kurvenverläufe an der einphasigen FeCr-Legierung Crofer sind in Bild 5.55 abgebildet. Durch Verringerung der Dehnrates um zwei Größenordnungen bricht  $R_m$  auf etwa ein Fünftel ein – der Effekt der Festigkeitsabnahme mit verringerter Dehnrates ist gegenüber ITM 112 verstärkt, da das Material bereits bei geringsten Spannungen, die deutlich unter den geforderten 10MPa liegen, fließt.

Crofer H zeigt deutlich höhere Warmfestigkeiten, die dem ITM-Grundtyp „abgedeckt gesintert-weich“ sowohl von den  $R_m$ -Werten, als auch von den Kurvenverläufen entsprechen. Auch hier wird  $R_m$  bei geringen plastischen Dehnungen erreicht, sodass die Verfestigungen durch Versetzungs-Pile-ups vernachlässigbar klein ist.

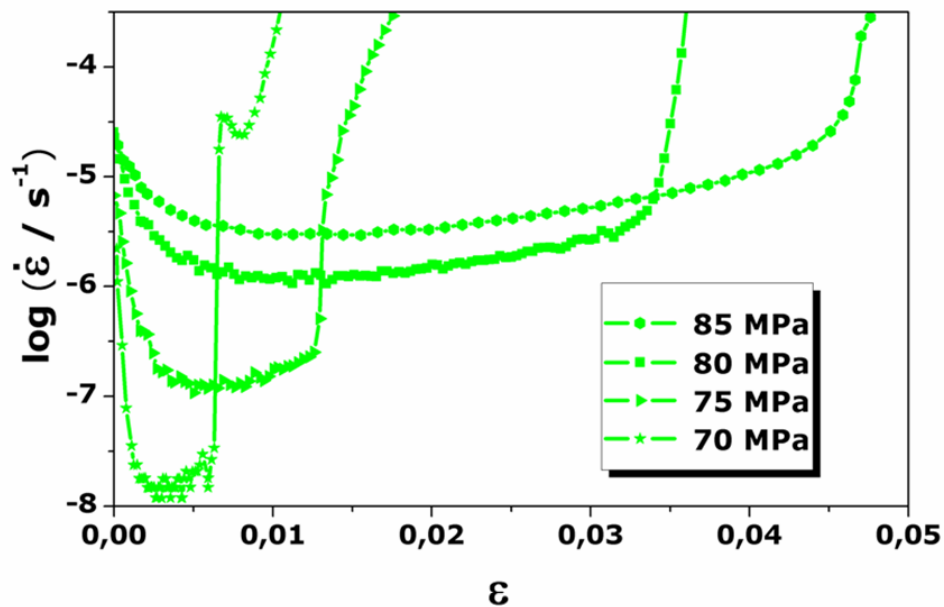
Bei IT-7 nimmt die Spannung bei hoher Dehnrates mit zunehmender Dehnung weniger stark ab. Bei niedrigeren Dehnrates kommt es eindeutig zu einer Verfestigung, sodass  $R_m$  verglichen mit den Crofer-Varianten zu deutlich höheren plastischen Verformungen verschoben ist. Bei  $\dot{\epsilon} = 1,7 \cdot 10^{-5}/s$  wird eine Gleichmaßdehnung  $A_g$  von über 25% erreicht.

Anders als bei den beiden ITM-Grundtypen nimmt die Bruchdehnung  $A$  bei den drei dispersoidfreien Interkonnektorlegierungen Crofer, Crofer H und IT-7 mit niedrigeren  $\dot{\epsilon}$ -Werten nicht ab. Auf Basis der durch die Warmzugversuche gewonnenen Erkenntnisse weist der ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ die höchste Kriechbeständigkeit aller untersuchten Werkstoffe auf.

### 5.3.2.3 Kriechbeständigkeit

Zumal Warmzugversuchen aus anlagentechnischen Gründen nur bis zu gewissen minimalen Dehnrates bewerkstelligt werden können, wurden am ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ (ITM F) auch Zugkriechversuche durchgeführt. Im Unterschied zu den Warmzugversuchen wird hier nicht die Verformung, sondern die beaufschlagte Belastung konstant gehalten. Um zu überprüfen, ob eine technische Schwellenspannung bei 850°C vorliegt, wurden die Lasten kleiner oder gleich  $R_m$  im Warmzugversuch gehalten.

Bild 5.56 zeigt in einer  $\log \dot{\epsilon}$ - $\epsilon$ -Darstellung einen für eine dispersionsverfestigte Legierung typischen Kriechverlauf. Anstatt einer sekundären Kriechrate  $\dot{\epsilon}_s$ , wie sie in Bild 3.20 (Kapitel 3.10.3) veranschaulicht ist, stellt sich eine minimale Kriechrate  $\dot{\epsilon}_{min}$  ein, bis zu der Verfestigung gegenüber Entfestigung dominiert. Je geringer die Belastung, desto eher wird diese minimale Kriechrate erreicht. Ebenso wird die Bruchdehnung geringer – ein Verhalten, das mit den Warmzugverläufen (Bild 5.54) qualitativ im Einklang steht. Für die geringste Last wird nur ein  $A$  von etwa 1% gemessen.



**Bild 5.56:** Kriechkurven am ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ (ITM F) bei 850 °C und verschiedenen technischen Spannungen in Walzrichtung (vgl. Bild 5.54: Warmzugversuche an ITM-Blech 102 („frei gesintert-hart“)).

Zwischen 70MPa und 80MPa bewirkt die 5MPa-gestufte Lastverminderung jeweils eine Verringerung der minimalen Kriechrate um etwa eine Größenordnung. Zwischen 80MPa und 85MPa ist die Abnahme der minimalen Kriechrate jedoch nur etwa eine halbe Größenordnung. Die Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate wird demnach mit abnehmender Belastung größer, sodass es sinnvoll ist, eine Schwellenspannung am ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ für die technische Anwendung als Interkonnektorfolie in einer SOFC-APU zu ermitteln.

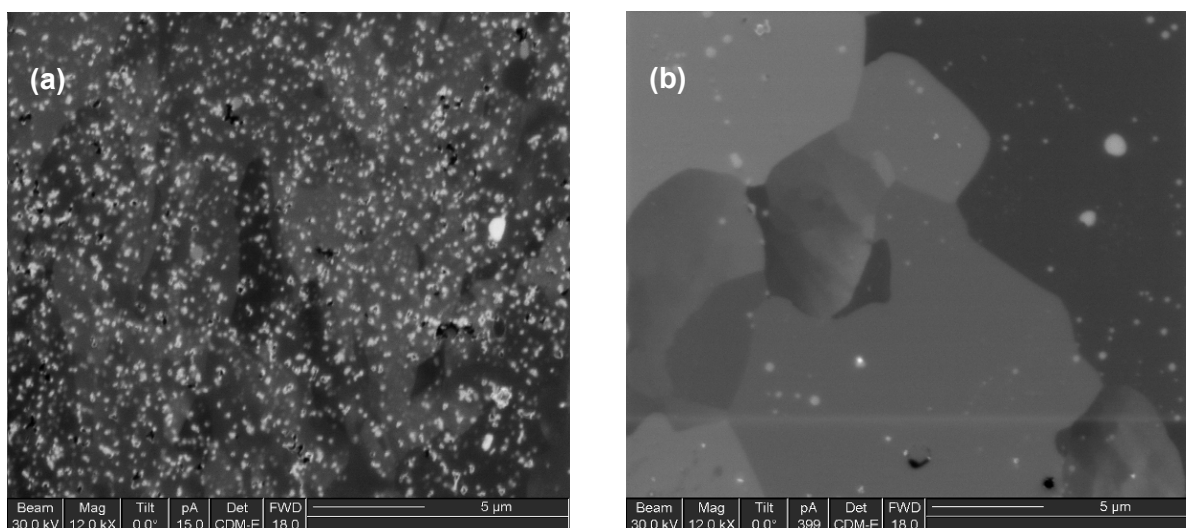
### 5.3.3 Diskussion

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Einflüsse der Herstellungsbedingungen bei ITM auf die Härte und das Gefüge sowie deren Auswirkungen auf die Warmzugfestigkeit bzw. Kriechbeständigkeit mit dispersoidfreien Interkonnektorlegierungen verglichen. In diesem Kapitel werden die möglichen Mechanismen erörtert, die bei der Verarbeitung von ITM auf die Dispersoide wirken. Weiters werden die Warmzug- und Kriechdaten sämtlicher untersuchter Interkonnektorlegierungen in einem Norton-Plot zusammengefasst und die ermittelten Norton-Exponenten gemäß dem Stand der Technik diskutiert. Zuletzt werden Berechnungen angestellt, welche Lebensdauern, auf Basis der Norton-Darstellung, bei einem angenommenen Belastungsprofil von 10MPa erreicht werden können.

### 5.3.3.1 Einfluss der Dispersoide bei ITM

Es wurde bereits gezeigt, dass die Erhöhung der Kriechbeständigkeit bei ITM auf die Verfestigung mittels Teilchen zurückzuführen ist. Versetzungsgleiten mit Umgehen (Orowan-Mechanismus) bzw. Überklettern von Hindernissen und die attraktive Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Hindernissen bestimmen die Festigkeit und die Kriechrate bei hohen Temperaturen (vgl. Kapitel 3.9.1). Nach Formel 3.18 ist die dafür maßgebliche Spannung, die Orowanspannung  $\tau_{OR}$ , indirekt proportional zum Teilchenabstand. Das impliziert, dass die beträchtlichen Unterschiede in der Kriechbeständigkeit bei den beiden ITM-Grundtypen auf Unterschiede in Größe und Verteilung der Dispersoide bezogen werden müssen. Die üblicherweise chemisch inerten  $Y_2O_3$ -Dispersoide können sich demnach durch prozesstechnische (thermische bzw. atmosphärische) Einflüsse verändern.

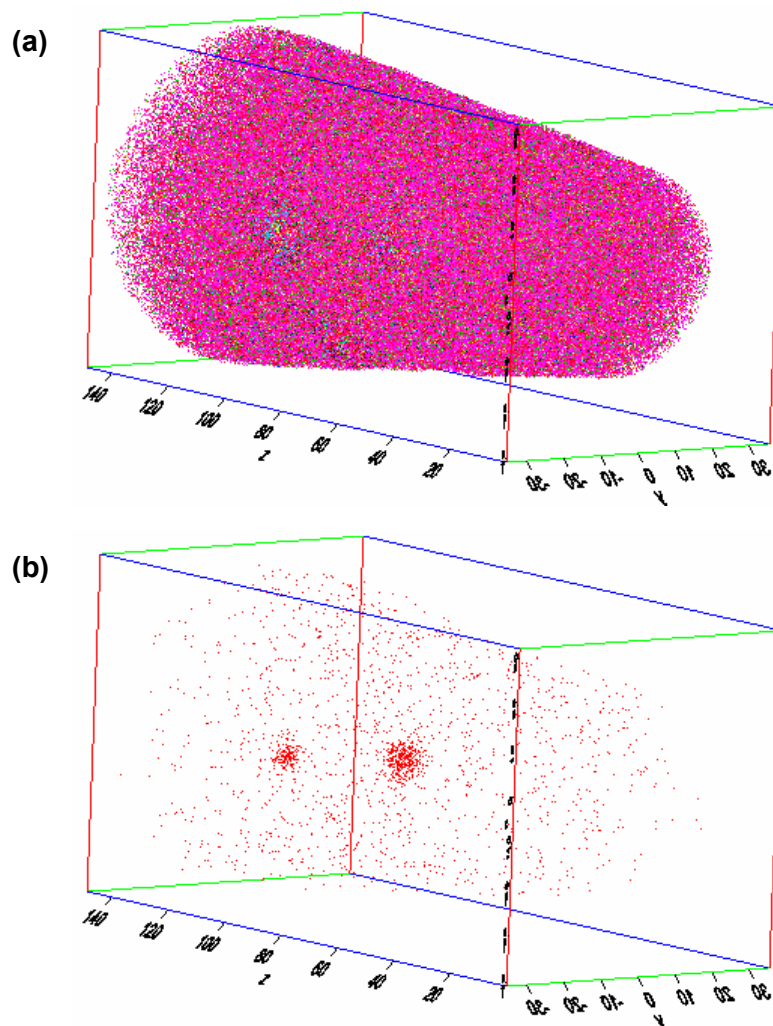
FIB-Aufnahmen, in denen Teilchengrößen aufgrund der begrenzten Auflösung bis etwa 50nm abgebildet werden können, bestätigen diese Annahme (Bild 5.57). Dispersoide sind in ITM 102 („frei gesintert-hart“) deutlich feiner und gleichmäßiger verteilt. In ITM 112 („abgedeckt gesintert-weich“) liegen merklich weniger kleine Dispersoide vor, die einen festigkeitssteigernden Effekt haben können. Gleichzeitig sind aber auch nur vereinzelte Dispersoide vergrößert. Da der Volumenanteil an Dispersoiden in ITM 112 eindeutig geringer ist, erlaubt das die Schlussfolgerung, dass nicht nur Vergrößerung in Sinne einer Ostwald-Reifung stattfindet, sondern auch Löslichkeit und unterschiedliche Bedingungen bei der Wiederausscheidung oder mögliche Abdampfungs- bzw. Zersetzungprozesse während des Sinterprozesses eine Rolle spielen.



**Bild 5.57:** FIB-Aufnahmen an beiden ITM-Grundtypen (a) „frei gesintert-hart“ (ITM 102) und (b) „abgedeckt gesintert-weich“ (ITM 112); Y-hältige Dispersoide sind weiß.

$Y_2O_3$  hat unter allen Oxiden die größte negative Bildungsenthalpie und ist somit thermodynamisch äußerst stabil. Trotzdem werden in mechanisch legierten Materialien

verschiedene Phasenbildungen mit Y beobachtet, in Ti-hältigen Legierungen u.a. die Bildung von  $Y_2Ti_2O_7$  [118, 160]. Neuere Forschungsarbeiten an mechanisch legiertem  $Fe_{14}Cr_{0,3}Y_2O_3$  [178, 180] bestätigen unter Verwendung einer Atomsonde, die eine dreidimensionale Auflösung im Nanometerbereich ermöglicht, dass Y eine hohe Löslichkeit in einer ferritischen FeCr-Matrix hat. Klueh et al. [181] gehen sogar davon aus, dass es bereits während des mechanischen Legierungsprozesses zur vollständigen Auflösung der  $Y_2O_3$ -Dispersoide in der FeCr-Matrix kommen kann. Diese Annahme konnte jedoch im Zuge der vorliegenden Arbeit durch FIB-Aufnahmen an gemahlenden ITM-Pulvern nicht bestätigt werden. Einheitlich wird über die Bildung von einigen Nanometer großen kohärenten Entmischungen, sogenannten Nanoclustern [178, 180, 181, 182] berichtet, die reich an Ti, Y und O sind und keine Gleichgewichtsphasen darstellen. Hoelzer et al. [178] beobachteten ihre Bildung durch Verarbeitung bei niedrigen Temperaturen ( $850^\circ C$ ). Sind die Temperaturen deutlich höher ( $1175^\circ C$ ), soll es zur Bildung von größeren, etwa 20nm großen  $Y_2Ti_2O_7$ -Partikeln kommen.

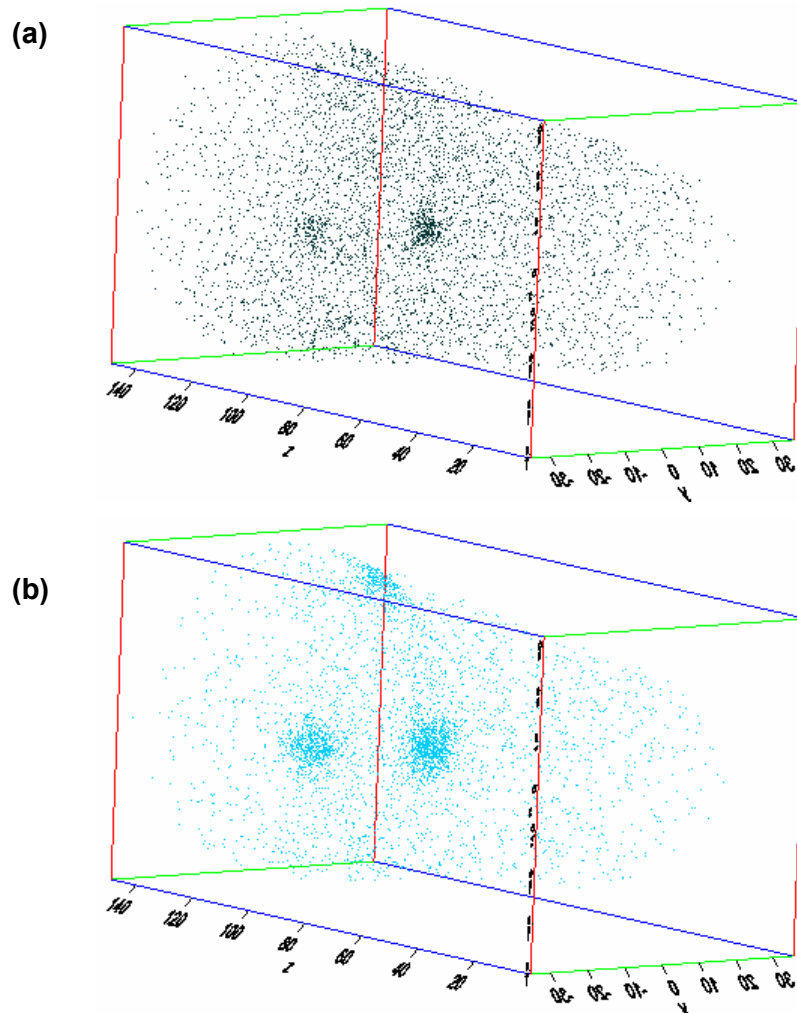


**Bild 5.58:** Atomsondenaufnahmen am ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ (ITM 102): (a) zeigt die gesamte analysierte Probenspitze, (b) nur elementares Y.



Um feinste Dispersoide nachweisen zu können und um auch eine Aussage über die Löslichkeit von Y in der FeCr-Matrix machen zu können, wurden Atomsondenmessungen am ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ (ITM 102) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Bild 5.58 und Bild 5.59 dargestellt.

In einem Volumen mit einem Durchmesser von 60nm und einer Länge von 140nm wurden zwei Partikel zur Gänze und ein Partikel am Rand erfasst. Die Größe der Teilchen liegt bei etwa 10nm-15nm, i.e. unter der Nachweisgrenze der FIB-Aufnahmen in Bild 5.57. Sie sind vorwiegend aus Ti und Y aufgebaut. Die chemische Analyse durch ein Partikel verdeutlicht, dass es keine Phasengrenzen gibt, sondern die Konzentrationen der beteiligten Elemente hin zum Zentrum des Partikels zunehmen. Die Verteilung des O ist dabei breiter als jene von Ti oder Y. Deshalb kann in Bild 5.59(b) ein drittes, an der Oberfläche der Probenspitze liegendes Partikel, abgebildet werden.



**Bild 5.59:** Atomsondenaufnahmen am ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ (ITM 102): **(a)** zeigt die Verteilung von Ti, **(b)** die Verteilung von O.

Die Tatsache, dass Y ausschließlich in Form von inkohärenten  $Y_2O_3$ -Dispersoiden dem FeCr-Pulver zulegiert ist, jedoch nach der Verarbeitung in Nanoclustern nachgewiesen werden kann, verdeutlicht, dass sich Y partiell in der FeCr-Matrix auflösen und wiederausscheiden kann. Bild 5.58(b) bestätigt diese Annahme – Y liegt auch in elementarer, gelöster Form in der Matrix vor.

Die in [160] durchgeführten Atomsondenuntersuchungen an gehipten ITM erbringen vergleichbare Ergebnisse. Die Y-hältigen Partikel sind dort jedoch kleiner und liegen in deutlich höherer Dichte als bei der hier vorliegenden Untersuchung an ITM 102 vor. Parallel dazu wurden an gehiptem ITM Härtewerte von 480HV gemessen, denen Härtewerte an ITM 102 von 270HV gegenüberstehen. Es kann somit angenommen werden, dass sowohl die Härtewerte als auch die Kriechbeständigkeit mit der Größe und Verteilung kleinster, Y-hältiger Partikel korrelieren.

Wie bereits in Kapitel 5.3.1.1 erörtert, kann bei ITM der Sintereinbau für Unterschiede in der Härte bzw. in der Kriechbeständigkeit verantwortlich gemacht werden. Es wurde auch gezeigt, dass Y in der FeCr-Matrix löslich ist und sich im abgedeckt gesinterten ITM weniger kleine Y-hältige Partikel bilden können.

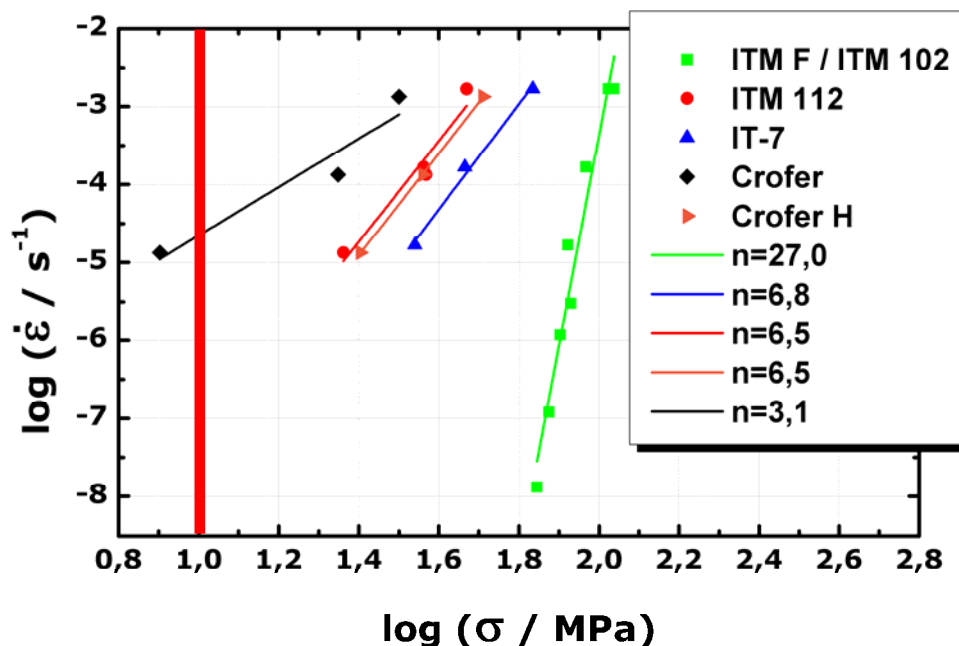
Die Ursache dafür wird darin vermutet, dass während der Sinterung kohlenstoffhaltige Binderbestandteile ausgetrieben werden, diese aber je nach Sinteraufbau unterschiedlich schnell entweichen können. Deckt ein Sinterhilfsmittel eine ITM Folie ab, dann können sich darunter unter Einwirkung des Kohlenstoffs lokal sehr niedrige Sauerstoffpartialdrücke bilden, die zur Reduktion der Y-hältigen Oxidpartikel führen können. Aufgrund der hohen Porosität der Sinterfolie hat somit die lokal wirkende Atmosphäre entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Oxidpartikel in der FeCr-Matrix. Hinzu kommt, dass bei sehr hohen Sintertemperaturen davon auszugehen ist, dass bekannte Vergrößerungsmechanismen wirken. Ein Zusammenhang, bezugnehmend auf mögliche feine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der beiden ITM-Grundtypen, konnte jedenfalls, ähnlich wie bei Wunder [121], nicht schlüssig erbracht werden.

### 5.3.3.2 Norton-Plot

Bei Versetzungskriechen kann das sekundäre oder steady-state Stadium über das Potenzgesetzkriechen (power-law creep) beschrieben werden (Formel 3.20, Kapitel 3.10.3). Um die Spannungsabhängigkeit der sekundären Kriechrate  $\dot{\epsilon}_s$  bzw. der minimalen Kriechrate  $\dot{\epsilon}_{\min}$  transparent darstellen zu können und die Kriechbeständigkeit mehrerer Materialien in einem Diagramm vergleichen zu können, wird häufig die doppelt-logarithmische Darstellung  $\log \dot{\epsilon}_s$  über  $\log \sigma$  (Norton-Plot) gewählt. Der Norton-Exponent  $n$  (Formel 3.22) entspricht der Steigung des linearen Datenfits. Bild 5.60 fasst in einer solchen Darstellung sämtliche Warmzug- und Zugkriechversuche an diversen

Interkonnektorlegierungen aus den Kapiteln 5.3.2.2 und 5.3.2.3 zusammen. Es zeigt sich, dass die Interkonnektorlegierungen nach ihrem Kriechverhalten (vgl. Kapitel 3.10.3) bzw. nach den damit einhergehenden Gefügeveränderungen in drei Kategorien klassifiziert werden können:

1) Crofer mit einem Norton-Exponenten von  $n=3,1$  zeigt das Verhalten einer typisch einphasigen oder mischkristallgehärteten Legierung, in der keine Sekundärteilchen ausgeschieden sind; es gehorcht dem natürlichen Kriechgesetz. Sein Gefüge kann ohne das Einwirken einer äußeren Spannung bei Einsatztemperatur vergrößern, wie Megel in einer aktuellen Arbeit bestätigt [24]. Das Gefüge von Crofer ist somit thermisch instabil.



**Bild 5.60:** Doppeltlogarithmische Auftragung der stationären Kriechraten gegen die Spannung (Norton-Plot) für verschiedene Interkonnektorlegierungen bei 850°C; für die Darstellung des ITM-Grundtyps „frei gesintert-hart“ wurden die Warmzugdaten an ITM 102 mit den Kriechdaten an ITM F kombiniert. Die rote Linie markiert eine Spannung von 10MPa, sie entspricht einem typischen Belastungszenario in einer SOFC-APU.

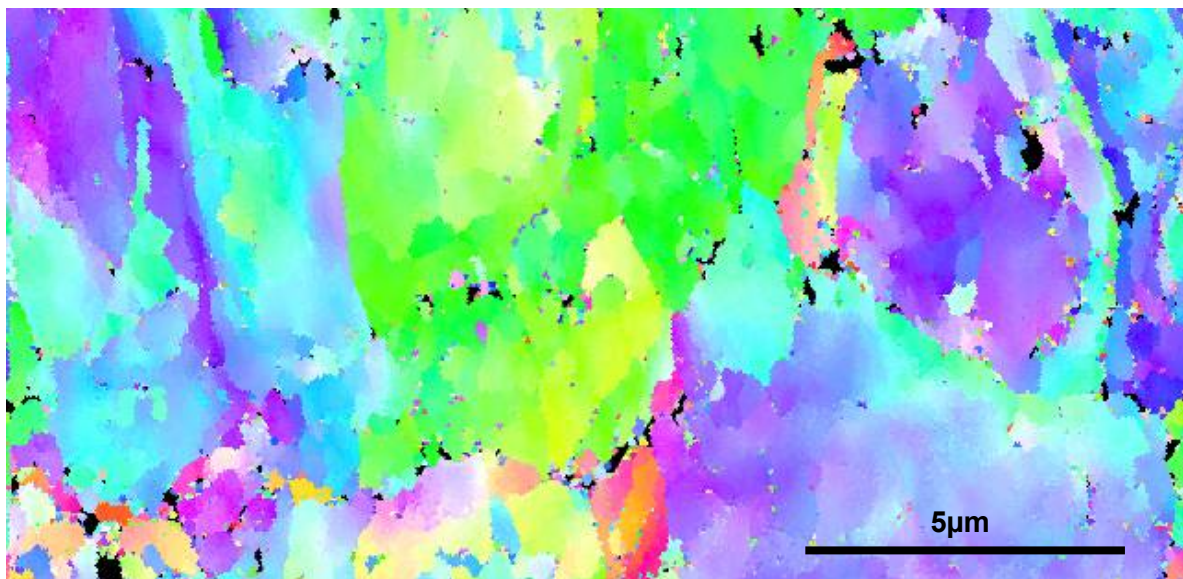
2) ITM Blech 112 (ITM-Grundtyp „abgedeckt gesintert-weich“) und Crofer H zeigen praktisch identische Kriechbeständigkeit. IT-7 weist ein wenig höhere Spannungswerte auf, jedoch ist der Norton-Exponent von  $n \sim 7$  nahezu gleich groß. Nach Sherby et al. [119, 117] bildet sich bei dieser Materialklasse während des Kriechversuchs eine Subkornstruktur aus. Die Subkorngröße ist abhängig von der von außen angelegten Spannung. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei IT-7 und Crofer H, ähnlich wie bei ITM 112, Sekundärpartikel den Kriechprozess nur insoweit beeinflussen, als dass sie die Ausbildung einer Subkornstruktur bewirken.

Bei IT-7, das ohne Zugabe von  $Y_2O_3$  mechanisch legiert wurde, ist es voraussichtlich zur Bildung von  $TiO_2$  gekommen. Hoelzer et al. weisen das in [178] an einer vergleichbaren,

ebenso  $Y_2O_3$ -freien FeCr-Legierung nach. Bei Crofer H (Zusammensetzung vgl. Tabelle 4.1) werden durch Zugaben von W und Nb Silizide ausgeschieden (Laves-Phasen), die für die Erhöhung der Kriechbeständigkeit gegenüber der Basislegierung Crofer verantwortlich sind [36]. Deren Größe ist, wie in [131] verdeutlicht, vergleichbar mit der Größe der Sekundärpartikel im ITM-Grundtyp „abgedeckt gesintert-weich“.

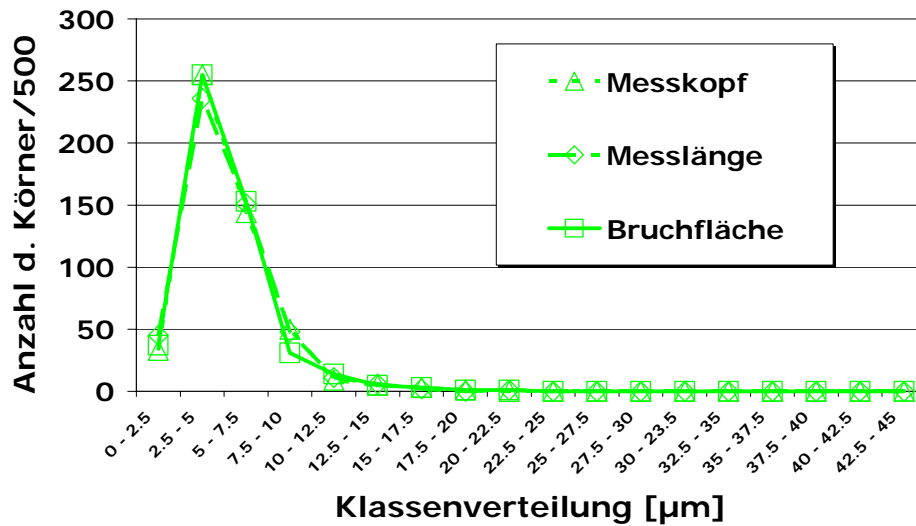
An IT-7 bzw. Crofer H wurden in dieser Arbeit keine detaillierten Gefügeuntersuchungen durchgeführt, da der Fokus ITM galt und in erster Linie diese beiden Materialien zur Referenzierung der Kriechbeständigkeit herangezogen wurden.

EBSD-Aufnahmen am ITM-Grundtyp „abgedeckt gesintert-weich“ (ITM G, Bild 5.61) demonstrieren, dass es während eines Kriechversuchs zur Bildung von Subkornstrukturen gekommen ist. Metallographische Untersuchungen, bei denen das Gefüge von Probenkopf, -messlänge und -bruchfläche verglichen wurde, bestätigen, dass es während Warmzugverformung bereits mit einem  $\dot{\epsilon}$  von  $1,7 \cdot 10^{-3}/s$  zu einer merklichen Längsstreckung der Körner kommt, i.e. die Substrukturen weitgehend instabil sind und von den Sekundärpartikeln nicht gepinnt werden können.



**Bild 5.61:** EBSD in Walzrichtung von ITM-Grundtyp „abgedeckt gesintert-weich“ (ITM G) nach einem Zugkriechversuch bei 850°C in Walzrichtung (hier vertikal); es haben sich Subkornstrukturen gebildet.

3) Der dritten Kategorie kann der ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ zugeordnet werden. Wie Bild 5.52(a) zeigt, können Subkornstrukturen bereits bei der Herstellung durch eine abschließende Glühung nicht beseitigt werden. Im darauffolgenden Warmzugversuch mit einem  $\dot{\epsilon}$  von  $1,7 \cdot 10^{-3}/s$  bleibt das Gefüge, wie Bild 5.62 bestätigt, stabil.



**Bild 5.62:** Quantitative Gefügeauswertung des ITM-Grundtyps „frei gesintert-hart“ (ITM F) in transversaler Richtung am Messkopf, in der Messlänge und an der Bruchfläche einer bei 850°C mit einem  $\dot{\epsilon}$  von  $1,7 \cdot 10^{-3}/s$  gezogenen Probe.

Auch hier ist das Gefüge ein Resultat der Partikelanordnung. Die Kriechverformung ist letztlich aber unabhängig vom Gefüge, einzig die Größe und Anordnung der Hindernisse spielen eine Rolle. Aufgrund des Norton-Exponenten  $n=27$  kann von einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Partikeln ausgegangen werden, die nach Arzt und Rösler [110] vermutlich für die sehr hohe Spannungsempfindlichkeit der Kriechrate verantwortlich ist. TEM-Untersuchungen in [182], an einem mechanisch legierten FeCr-Material mit vergleichbarem Partikel Aufbau, bestätigen diese Annahme.

### 5.3.3.3 Lebensdauerbetrachtungen

Anhand der in diesem Kapitel erarbeiteten Kriechdaten können unter der Maxime, dass die errechneten Norton-Exponenten  $n$  (Bild 5.60) auf eine Dauerbelastung  $\sigma_{\text{Limit}}$  extrapoliert werden können, Angaben über die Lebensdauer von 0,5mm dicken Folien gemacht werden. Konkret heisst das, dass für eine geforderte Dauerbelastung von beispielsweise  $\sigma_{\text{Limit}}=10\text{MPa}$  [36] die Dauer  $t_{\text{max}}$  bis zum Erreichen einer gerade noch zulässigen plastischen Verformung  $\epsilon_{\text{Limit}}$  errechnet werden kann. Für  $\epsilon_{\text{Limit}}$  werden Werte von 1% und 3% plastischer Verformung angenommen.

$\dot{\epsilon}_{\text{Limit}}$  ist die entsprechende Kriechrate,  $\dot{\epsilon}_0$  (aus der Datenregression ermittelt) steht für die Kriechrate am Schnittpunkt der Norton-Gerade mit der y-Achse, wo  $\sigma_0=1\text{MPa}$ . Die mathematischen Zusammenhänge lassen sich aus Formel 3.22 wie folgt ableiten:

$$n \cdot (\log \sigma_0 - \log \sigma_{\text{Limit}}) = \log \dot{\epsilon}_0 - \log \dot{\epsilon}_{\text{Limit}}, \quad (5.1)$$

$$\log \dot{\epsilon}_{\text{Limit}} = \log \dot{\epsilon}_0 + n \cdot \log \sigma_{\text{Limit}}, \quad (5.2)$$

$$\dot{\epsilon}_{\text{Limit}} = 10^{(\log \dot{\epsilon}_0 + n \cdot \log \sigma_{\text{Limit}})}, \quad (5.3)$$

$$\sigma_{\text{Limit}} = 10^{\frac{\log \dot{\epsilon}_{\text{Limit}} - \log \dot{\epsilon}_0}{n}}. \quad (5.4)$$

Es gilt weiters:

$$t_{\text{max}} = \frac{\epsilon_{\text{Limit}}}{\dot{\epsilon}_{\text{Limit}}}. \quad (5.5)$$

Da bei Crofer zu geringe Werte erzielt wurden, und IT-7 reinen Referenzzwecken dient, ohne es kommerziell weiter zu verfolgen, wurden das  $t_{\text{max}}$  nur an den beiden ITM-Grundtypen und an Crofer H ermittelt. Sie sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

**Tabelle 5.6:** Lebensdauerberechnungen  $t_{\text{max}}$  bis zum Erreichen eines angenommenen Verformungslimits  $\epsilon_{\text{Limit}}$  bei einer gegebenen Dauerbelastung  $\sigma_{\text{Limit}}$  und 850°C an Crofer H und beiden ITM-Grundtypen; die Blechstärke beträgt 0,5mm.

Legierung	$\sigma_{\text{Limit}}$ [MPa]	$\epsilon_{\text{Limit}}$ [%]	$\dot{\epsilon}_{\text{Limit}}$ [s <sup>-1</sup> ]	t <sub>max</sub> [h]
Crofer H	10	1	3,06E-08	9,07E+01
ITM 112			4,74E-08	5,85E+01
ITM F/ ITM 102			4,28E-31	6,49E+24
Crofer H	30		3,95E-05	7,03E-02
ITM 112			5,80E-05	4,79E-02
ITM F/ ITM 102			3,26E-18	8,52E+11
Crofer H	50		1,11E-03	2,51E-03
ITM 112			1,58E-03	1,76E-03
ITM F/ ITM 102			3,19E-12	8,72E+05
Crofer H	10	3	3,06E-08	2,72E+02
ITM 112			4,74E-08	1,76E+02
ITM F/ ITM 102			4,28E-31	1,95E+25
Crofer H	30		3,95E-05	2,11E-01
ITM 112			5,80E-05	1,44E-01
ITM F/ ITM 102			3,26E-18	2,56E+12
Crofer H	50		1,11E-03	7,54E-03
ITM 112			1,58E-03	5,28E-03
ITM F/ ITM 102			3,19E-12	2,62E+06

Nach Tabelle 5.6 ergeben die Berechnungen bei  $\sigma_{\text{Limit}} = 10 \text{ MPa}$  bis zum Erreichen von 1% plastischer Kriechverformung für Crofer H knapp 91h und für den ITM-Grundtyp „abgedeckt gesintert-weich“ (ITM 112) knapp 59h. Wird eine Kriechverformung von 3% angenommen, so ist diese bei Crofer H nach 272h und bei ITM 112 nach 176h erreicht. Beide Materialien verfehlen somit, unter den gegebenen Annahmen, deutlich die geforderte Mindestlebensdauer von 5000h. Wegen des großen Norton-Exponenten sind jedoch beim ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ (ITM F / ITM 102) vergleichsweise extrem lange Standzeiten möglich. Das in [36] geforderte  $\sigma_{\text{Limit}} = 10 \text{ MPa}$  liegt weit unter der technischen

Schwellenspannung [98]  $\sigma_{\text{Limit}} = 59 \text{ MPa}$ , die für 10.000h bei 1% Kriechverformung unter Verwendung von Formel 5.5 bestimmt werden kann.

Aus diesem Grund ist für die Auslegung von Interkonnektorkassetten eher relevant, welche minimalen Blechstärken  $d_{\text{Limit}}$  verwendet werden können/müssen, um bei konstanter Kraft  $F_{\text{Limit}}$ , die, bezogen auf eine Folienstärke von  $d=0,5\text{mm}$ , einer Dauerbelastung von  $\sigma_{\text{Limit}} = 10\text{MPa}$  entspricht, eine geforderte Lebensdauer  $t_{\text{Leben}}$  von 5.000h bis 10.000h zu erreichen. Die entsprechende Kriechrate  $\dot{\epsilon}_{t_{\text{Leben}}}$  kann durch Verwenden der Formel 5.5 und Ersetzen von  $t_{\text{max}}$  mit  $t_{\text{Leben}}$  ermittelt werden:

$$\dot{\epsilon}_{t_{\text{Leben}}} = \frac{\epsilon_{\text{Limit}}}{t_{\text{Leben}}} \quad (5.6)$$

So lässt sich in Anlehnung an Formel 5.4 eine Spannung  $\sigma_i$ , die sich auf eine Stärke von  $d=0,5\text{mm}$  bezieht, folgern:

$$\sigma_i = 10^{\frac{\log \dot{\epsilon}_{t_{\text{Leben}}} - \log \dot{\epsilon}_0}{n}}, \quad (5.7)$$

aus der sich  $d_{\text{Limit}}$  ergibt:

$$d_{\text{Limit}} = d \cdot \frac{\sigma_{\text{Limit}}}{\sigma_i} = 0,5 \cdot \frac{\sigma_{\text{Limit}}}{\sigma_i} \quad (5.8)$$

**Tabelle 5.7:** Minimale Blechstärke  $d_{\text{Limit}}$ , um genau ein  $t_{\text{Leben}} = 5.000\text{h}$  bzw.  $10.000\text{h}$  bis zum Erreichen eines angenommenen Verformungslimits  $\epsilon_{\text{Limit}}$  bei gegebener Dauerbelastung  $\sigma_{\text{Limit}} = 10\text{MPa}$  und  $850^\circ\text{C}$  an Crofer H und beiden ITM-Grundtypen zu erreichen.

Legierung	$t_{\text{Leben}}$ [h]	$\epsilon_{\text{Limit}}$ [%]	$\sigma_i$ [MPa]	$d_{\text{Limit}}$ [mm]
Crofer H	5000	1	5,41	0,925
ITM 112			5,03	0,994
ITM F/ ITM 102			60,53	0,083
Crofer H		3	6,40	0,781
ITM 112			5,96	0,839
ITM F/ ITM 102			63,05	0,079
Crofer H	10000	1	4,86	1,029
ITM 112			4,52	1,107
ITM F/ ITM 102			59,00	0,085
Crofer H		3	5,75	0,869
ITM 112			5,35	0,934
ITM F/ ITM 102			61,45	0,081

Tabelle 5.7 listet die für die Anwendung zulässigen minimalen Blechstärken  $d_{\text{Limit}}$  auf. Es zeigt sich, dass der ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ ein etwa eine Größenordnung geringeres  $d_{\text{Limit}}$  zulässt, wobei der Vorteil gegenüber den anderen beiden Legierungen bei längeren  $t_{\text{Leben}}$  und geringeren  $\varepsilon_{\text{Limit}}$  größer wird. Für Crofer H und ITM 112 werden in diesem Fall  $d_{\text{Limit}}$  von über 1mm notwendig, für ITM 102 jedoch nur 85µm.

ITM des Grundtyps „frei gesintert-hart“ kann somit bei Blechstärken von unter 0,1mm Verwendung als Interkonnektorfolie finden, zumal es bei diesen Stärken sowohl ausreichende Kriechbeständigkeit als auch, wie in Kapitel 5.1.4 detailliert dargestellt, gute Resistenz gegen Breakaway Oxidation aufweist.



## **6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen**

In der vorliegenden Dissertationsschrift wurden die für die Funktionalität eines Interkonnektors entscheidenden technischen Parameter anhand der neu entwickelten, pulvermetallurgisch erzeugten ODS-Fe26Cr Legierung ITM untersucht und mit dem Stand der Technik verglichen. Die Arbeit wurde dabei an einem für SOFC-Interkonnektoren typischen Lastenheft orientiert. Neben dem Oxidationsverhalten und dem flächenspezifischen Widerstand der Oxide wurde die Kriechbeständigkeit von FeCr-Interkonnektorlegierungen ermittelt, da für mobile Anwendungen (Stichwort: APU) SOFC-Stacks in Leichtbauweise im Fokus stehen und daher möglichst dünne Metallfolien integriert werden müssen.

Es wird das Oxidationsverhalten in Kathodengas (Luft) und simulierten Anodengasen in zyklischen und isothermen Versuchen bis 2000h untersucht und dabei insbesondere Fokus auf die Nukleation und den Aufbau der Oxidschichten gelegt (Kapitel 5.1). Auf allen Legierungen bildet sich eine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht, aus der  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinelle verschiedener Stöchiometrie und Form wachsen. Die Massenzunahme der Interkonnektormaterialien wird hauptsächlich durch die Menge an gebildeten  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinellen bestimmt und kann generell mit dem Mn-Gehalt der Legierungen in Bezug gebracht werden. ITM zeigt grundsätzlich das geringste Oxidwachstum.

Nach etwa 20h bei 850°C im Kathodengas wird die Bildung von  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ -Kristalliten, die auf ITM14 und Crofer verstärkt wachsen können, beobachtet. Die Oberflächenbereiche zwischen den Kristalliten bestehen aus  $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Bei Crofer kommt es bei zyklischer Auslagerung verstärkt zum Vergrößern der  $\text{Cr}_2\text{MnO}_4$ -Kristallite. Es entstehen Pusteln, die stellenweise auch Fe beinhalten, in Verbindung mit vermehrter Massenzunahme. Sie sind vermutlich auf Rissbildung in der Oxidschicht zurückzuführen, zumal sie bei isothermer Oxidation bis 168h nicht beobachtet werden.

Warum sich auf ITM trotz geringster Mn-Gehalte  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinelle bilden, kann mit einem verbesserten Transport von Mn durch die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht erklärt werden. Es wird angenommen, dass dafür eine feinkörnige  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht verantwortlich ist, die durch mechanisches Legieren und, damit verbunden, feines Verteilen der RE-Oxide nukleieren kann.

Im befeuchteten Anodengas tritt bei allen Legierungen irreguläres Oxidwachstum auf, i.e. es kommt zur Bildung einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht, auf der platten- oder nadelartige Oxide wachsen können. Das irreguläre Oxidwachstum wird auf der gesamten Oberfläche von Crofer, jedoch auf ITM und ITM14 nur lokalisiert beobachtet. Dieses Wachstumsverhalten kann eindeutig auf lokale Unterschiede in der Härte des unter der Oxidschicht befindlichen Matrixgefüges bezogen werden. In Bereichen geringer Härte haben sich während des heißisostatischen Pressens sehr grobe Körner gebildet, in denen, in Anlehnung an die Erkenntnisse aus Kapitel

5.3.3.1, die Existenz feinstverteilter, festigkeitssteigernder Oxidpartikel nicht nachgewiesen wird. Durch Reduzierung des Wassergehalts im Anodengas bilden sich auf ITM keine irregulären Oxiderscheinungen und die Massenzunahme verringert sich deutlich.

Anders als im Kathodengas kommt es in Anodengasen auf FeCr-Legierungen mit höheren Mn-Gehalten, zusätzlich zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Spinell, auch zur Bildung von MnO. Auf ITM14 wird es bereits nach 168h, auf Crofer erst nach 2000h zyklischer Auslagerung beobachtet. Auf ITM tritt generell kein MnO auf. Vergleichende Untersuchungen machen deutlich, dass es auf Crofer zur Abdampfung flüchtiger Spezies gekommen ist, da der subparabolische Verlauf der Massenzunahme mit dem „superparabolischen“ Verlauf der Schichtdickenzunahme nicht im Einklang steht; ein Massenverlust aus dem Bulkmaterial lässt sich daraus schließen. Thermodynamische Berechnungen veranschaulichen, dass im befeuchteten Anodengas das Abdampfen von MnH aus MnO bzw. vor allem aus metallischen Mn gegenüber Cr-Spezies begünstigt ist. Daraus wird geschlossen, dass Mn auf Crofer direkt zu volatilem MnH reagiert, Mn in ITM14 jedoch durch die dichte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht diffundieren muss, um an der Oberfläche zu MnO zu reagieren.

Dünne Intekonnektorfolien von 0,1-0,5mm Dicke wurden einer isotherme Kathodengas-oxidation bei 900°C ausgesetzt. Breakaway Oxidation, i.e. die Bildung schnell wachsender Fe-Oxide, wird über eine Dauer von 2000h an allen Crofer-Folien mit Ausnahmen jener mit 0,5mm Dicke beobachtet. Die ITM-Folien zeigen generell keine Breakaway Erscheinungen. Genauere Untersuchungen der 0,1mm Folien erbringen eine Cr-Verarmung um 10 Masse% bei Crofer, aber nur um 1 Masse% bei ITM. An jenen Stellen, wo noch keine Breakaway-Erscheinungen festzustellen sind, bildet sich im Vergleich zu ITM eine um etwa eine Größenordnung dickere Oxidschicht, die vermutlich deutlich höhere Wachstumsspannungen aufweist. Aufgrund der niedrigen Kriechbeständigkeit von Crofer können diese Spannungen relaxieren, was makroskopisch zur Deformation der Proben führt, mikroskopisch vermutlich Rissbildung in der Oxidschicht zur Folge hat, welche wiederum die starke Cr-Verarmung verursacht. Es erfolgt somit mechanisch induziertes, chemisches Versagen.

In Kapitel 5.2 werden die in der Literatur teilweise widersprüchlich publizierten Werte zum flächenspezifischen Widerstand (ASR) der Oxidschichten auf FeCr-Interkonnektorwerkstoffen bestimmt. Es werden der Aufbau eines 4-Punkt-Widerstandsmessstandes und eine geeignete, innerhalb dieser Arbeit entwickelte Messmethode beschrieben. Mögliche Einflussgrößen auf die gemessenen ASR-Werte werden erörtert und in die Datenauswertung integriert. ITM mit sehr geringen Mn-Gehalten weist den geringsten ASR-Wert auf, nach 500h Voroxidation liegt dieser bei etwa  $1\text{m}\Omega\text{cm}^2$ . Die ASR-Werte von ITM steigen bei tieferen Temperaturen weniger stark an als jene von ITM14 und Crofer, denen deutlich mehr Mn zulegiert ist. Durch die Bestimmung der korrespondierenden Oxidschichtdicken kann nachgewiesen werden, dass die

niedrigeren ASR-Werte des ITM eindeutig auf die viel dünnere Oxidschicht (Faktor 5-6) zu beziehen sind. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{el}$  der Oxide auf ITM14 und Crofer ist annähernd gleich groß, etwa einen Faktor 2 höher als auf ITM, für das bei 850°C ein  $\sigma_{el}=0,05\text{S/cm}$  ermittelt wird. Der Vergleich mit aktuellen Literaturdaten verdeutlicht, dass bei ITM hauptsächlich  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und bei Crofer bzw. ITM14 ein CrMn-Spinell der Stöchiometrie  $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  für das  $\sigma_{el}$  bestimmend ist.

In Kapitel 5.3 wird gezeigt, dass an ITM ursprünglich beobachtete Härte- und Festigkeitsunterschiede eindeutig auf die Verfahrensweise beim Sintereinbau zurückgeführt werden können. So rekristallisieren harte, frei gesinterte Folien nach der Endglühung nicht, weiche, abgedeckt gesinterte Folien zeigen jedoch durchgängig Kornneubildung. Die Gefüge beider ITM-Grundtypen werden mittels Sehnenlängenverfahren quantitativ ausgewertet. EBSD-Analysen veranschaulichen, dass in ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ Subkornstrukturen vorhanden sind, die für eine Erhöhung der Raumtemperatur- und der Warmzugfestigkeit (850°C) verantwortlich sind. Mikrostrukturelle Untersuchungen im FIB bestätigen, dass im ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ feinste, homogen verteilte Oxide vorhanden sind, die mittels Atomsonde als Nanocluster identifiziert werden. Die deutlich erhöhte Kriechbeständigkeit gegenüber den anderen FeCr-Interkonnektormaterialien wird in einem Norton-Plot dargestellt und kann zuverlässig auf die Wirksamkeit beschriebener Nanocluster bezogen werden. Die untersuchten FeCr-Legierungen können auf Basis der ermittelten Nortonexponenten  $n$  und der auftretenden Gefügeveränderungen während der Kriechverformung bzw. bei spannungsfreier Auslagerung in 3 Klassen eingeteilt werden:

1. Thermisch instabil: Gefügevergrößerung ohne Spannungseinwirkung bei  $n\sim 3$ ; Vertreter: Crofer.
2. Instabil unter Kriechbelastung: Bildung einer Subkornstruktur bei  $n\sim 7$ ; Vertreter: Crofer H, ITM-Grundtyp „abgedeckt gesintert-weich“.
3. Stabil unter Kriechbelastung: Das Gefüge bleibt unverändert mit einem  $n=27$ ; Vertreter: ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“.

Unter Annahme von Linearität der errechneten Nortonexponenten werden abschließend Lebensdauerbetrachtungen für Zugbelastungen bei 850°C vorgestellt. Vorausgesetzt über einen Zeitraum von 10.000h ist eine maximale Kriechverformung von 1% gerade noch zulässig, können 85µm dicke Folien aus dem ITM-Grundtyp „frei gesintert-hart“ verwendet werden. Unter den gleichen Bedingungen ist es jedoch notwendig, mindestens 1mm dicke Folien aus dem ITM-Grundtyp „abgedeckt gesintert-weich“ bzw. aus Crofer H einzusetzen.

Auf Basis der in dieser Arbeit erbrachten Erkenntnisse lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten: Es ist ausreichend, FeCr-Interkonnektorlegierungen, im Vergleich zum Stand der Technik, deutlich geringere Mengen an Mn zuzulegieren, um die Bildung einer schützenden, gut leitfähigen Oxidschicht sicherzustellen. Höhere Mengen an Mn bewirken kathodenseitig dickere Oxidschichten, die höhere ASR-Werte aufweisen, anodenseitig fördern sie die Abdampfung von Mn-Spezies. Entscheidend für die Funktionalität eines SOFC-APU-Interkonnektors ist zudem das homogene Einbringen von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Partikeln mittels mechanischen Legierens. Wenn durch geeignetes Prozessing die gleichmäßige Wirksamkeit der Oxidpartikel bis zum fertigen Halbzeug erhalten bleibt, können 100µm dicke FeCr-Folien zum Einsatz kommen, deren Kriechbeständigkeit für die Lebensdauern einer APU ausreichend ist und das Auftreten von Breakaway Oxidation verhindert. Ihre dünnen, dicht wachsenden Oxidschichten reduzieren anodenseitig das Abdampfen von Mn und gewähren kathodenseitig geringe flächenspezifische Widerstände.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] D. Stöver, U. Diekmann, U. Flesch, H. Kabs, W.J. Quadakkers, F. Tietz, I. Vinke; in Proceedings of Solid Oxide Fuel Cells VI, The Electrochemical Society, PV 1999-19, 812-821 (1999).
- [2] H. Althofer, K. Honegger; in Proceedings of the 1<sup>st</sup> Swiss Conference on Materials Research for Engineering Systems, Sion, Switzerland (1994).
- [3] T. Malkow; Dissertation: „Untersuchungen zum Langzeitverhalten von metallischen Interkonnektorwerkstoffen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) im Hinblick auf die Kompatibilität mit kathodenseitigen Kontaktschichten“, Berichte des Forschungszentrums Jülich, 3589, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (1998).
- [4] T. Uehara, T. Ohno, A. Toji; in Proceedings of 5<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2002).
- [5] W.J. Quadakkers, T. Malkow, J. Piron-Abellan, U. Flesch, V. Shemet, L. Singheiser; in Proceedings of 4<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2000).
- [6] J.S. Benjamin; Metall. Trans. 1, 2943-2951 (1970).
- [7] W. Glatz, M. Janousek, K. Honegger; Europäisches Patent 1 263 067 A2 (2002).
- [8] W.R. Grove; Phil. Mag. XXI, 417-420 (1842).
- [9] S. Karamanolis; „Brennstoffzellen: Schlüsselemente der Wasserstofftechnologie“; Vogel Buchverlag, ISBN 3-8023-1956-7 (2003).
- [10] S. Singhal, K. Kendall; "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells – Fundamentals, Design and Applications“, Elsevier Verlag, ISBN 1-85617-387-9 (2003).
- [11] W.-Z. Zhu, M. Yan; Univ SCI 2004 5(12):1471-1503.
- [12] A. Mai; Dissertation: „Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)“, Schriften des Forschungszentrum Jülich, Reihe Energietechnik; Band 31, ISBN 3-89336-356-4 (2004).
- [13] Hexis AG; „Funktionsweise einer Brennstoffzelle“, Weblink: [www.hexis.com/downloads/HEXIS\\_Zellstapel\\_d.jpg](http://www.hexis.com/downloads/HEXIS_Zellstapel_d.jpg), Stand: 19.07.2009.
- [14] Ceramic Fuel Cells Limited; „Applications for SOFC“, Weblink: [www.cfcl.com.au/Applications](http://www.cfcl.com.au/Applications), Stand: 19.07.2009.

- 
- [15] W. Winkler; „Brennstoffzellenanlagen“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, ISBN 3-540-42832-1 (2002).
- [16] „Blockheizkraftwerk“; Weblink: [www.de.wikipedia.org/wiki/Blockheizkraftwerk](http://www.de.wikipedia.org/wiki/Blockheizkraftwerk), Stand: 31.10.2008.
- [17] M. Brandner; Dissertation: „Herstellung einer Metall/Keramik-Verbundstruktur für Hochtemperaturbrennstoffzellen in mobilen Anwendungen“, Berichte des Forschungszentrums Jülich, 4238, Institut für Energieforschung (IEF), Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1), ISSN 0944-2952 (2006).
- [18] S. Linderoth, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, N. Langvad; J. Mater. Sci., 31 (1996), 5077-5082.
- [19] W.J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser; Materials at High Temperatures 20(2) 115–127 (2003).
- [20] A. Venskutonis, G. Kunschert, M. Brandner, T. Franco, F. Jansen; in Proceedings of 8<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2008).
- [21] H. Greiner, T. Grögler, W. Köck, R.F. Singer; in Proceedings of Solid Oxide Fuel Cells IV, The Electrochemical Society, PV 1995-1, 879–888 (1995).
- [22] G. Wiedemann, R. Franz; Ann. Phys. (Leipzig) 89 (8), 497-531 (1853).
- [23] N.Q. Minh, C.R. Horne, F.S. Liu, D.M. Moffatt, P.R. Staszak, T.L. Stillwagon, J.J. VanAckeren; in Proceedings of the Twenty Fifth Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, American Institute of Chemical Engineers, New York (1990).
- [24] S. Megel; Dissertation: „Kathodische Kontaktierung in planaren Hochtemperatur-Brennstoffzellen“, Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden (2009).
- [25] H. Bausinger; Dissertation: „Materialeigenschaften von dotierten Perowskiten des Typs  $\text{LaCrO}_3$ “, Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe E, Mineralogie, Petrologie und Geochemie, Shaker Verlag, Aachen, ISBN 3-8265-8322-1 (2000).
- [26] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit; „Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals“, Cambridge University Press, ISBN 0-521-48042-6 (2006).
- [27] K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D.H. Peck, R. Weiß; Journal of The Electrochemical Society, 143 (11) 3642-3647 (1996).
- [28] P. Kofstad; in Proceedings of 2<sup>nd</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oslo, Norway (1996).

- [29] E. Batawi, K. Honegger, R. Diethelm, M. Wettstein; in Proceedings of 2<sup>nd</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oslo, Norway (1996).
- [30] M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser; Journal of The Electrochemical Society, 154 (4) A295-A306 (2007).
- [31] H. Kurokawa, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco; Solid State Ionics 178 (2007) 287-296.
- [32] E. Konysheva, J. Laatsch, E. Wessel, F. Tietz, N. Christiansen, L. Singheiser, K. Hilpert; Solid State Ionics 177 (2006) 923–930.
- [33] W.Köck, H.-P.Martinz, H.Greiner, M.Janousek; in Proceedings of Solid Oxide Fuel Cells IV, The Electrochemical Society, PV 1995-1, 841-850 (1995).
- [34] W. Glatz, G. Kunschert, M. Janousek; in Proceedings of 6<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2004).
- [35] A. Venskutonis, G. Kunschert; in Proceedings of 7<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2006).
- [36] L. Niewolak, P. Huczowski, J. Froitzheim, P.J. Ennis, L. Singheiser, W.J. Quadackers, H. Hattendorf; in Proceedings of 7<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2006).
- [37] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour; Journal of Power Sources 171 (2007) 652–662.
- [38] N.Q. Minh; J. Am. Ceram. Soc., 76 [3], 563-588 (1993).
- [39] W. Wersing, E. Ivers-Tiffée, M. Schießl, H. Greiner; in Proceedings of the International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Science House, Tokyo, Japan, 33-42 (1990).
- [40] R. Eck, G. Kneringer, W. Köck; US-Patent 5608174 (1995).
- [41] L. Jian, P. Jian, X. Guangyuan, W. Shunxu, X. Jianzhong; Journal of Power Sources 157 (2006) 368-376.
- [42] S.J. Geng, J.H. Zhu, Z.G. Lu; Solid State Ionics 177 (2006) 559-568.
- [43] P. Huczowski; Dissertation: "Effect of geometry and composition of Cr steels on oxide scale properties relevant for interconnector applications in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)", Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (2005).
- [44] P.Kofstad, R. Bredesen; Solid State Ionics, 52, 69 (1992).
- [45] W.J. Quadackers, V. Shemet, L. Singheiser; US-Patent 2003059335 (2003).

- [46] J. Piron-Abellan, F. Tietz, V. Shemet, A. Gil, T. Ladwein, L. Singheiser, W.J. Quadakkers; in Proceedings of 5<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2002).
- [47] M. Stanislawski, J. Froitzheim, L. Niewolak, W.J. Quadakkers, K. Hilpert, L. Singheiser, T. Markus, L. Singheiser; Journal of Power Sources 164 (2007) 578-589.
- [48] M. Stanislawski; Dissertation: „Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFCs)“, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Band 54; ISBN 3-89336-438-2 (2006).
- [49] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa; Journal of The Electrochemical Society, 150, A243-A248 (2003).
- [50] P. Kofstad; “High Temperature Corrosion”, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, ISBN 1-85166-154-9 (1988).
- [51] Z. Lu, J. Zhu, A. Payzant, M.P. Paranthaman; J. Am. Ceram. Soc., 88 [4] 1050-1053 (2005).
- [52] M. Schütze; Vorlesungsskript: „Hochtemperaturkorrosion“, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2003).
- [53] G. Tammann; Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 111, 78-89 (1920).
- [54] C. Wagner; Z. phys. Chem. 21 (1933) 25-41.
- [55] A. Strawbridge, P.Y. Hou; Materials at High Temperatures 12(2/3) 177-181 (1994).
- [56] L.B. Pfeil, W.T. Griffiths; GB-Patent 459848 A (1937).
- [57] D.P. Whittle, J. Stringer; Phil. Trans. R. Soc. Lond., A27 (1979) 309.
- [58] F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer; Oxidation of Metals, Vol. 44, Nos. 1/2, 1995.
- [59] B.A. Pint, A.J. Garratt-Reed, L.W. Hobbs; Journal de Physique IV, Vol. 3, 1993.
- [60] J. Stringer; Materials Science and Engineering, A120 (1989) 129-137.
- [61] A. Rahmel, M. Schütze; Oxidation of Metals, Vol. 38, Nos. 3/4, 1992.
- [62] B.A. Pint; Oxidation of Metals, Vol. 45, Nos. 1/2, 1996.
- [63] R.J. Hussey, M.J. Graham; Oxidation of Metals, Vol. 45, Nos. 3/4, 1996.
- [64] J. Stringer, P.Y. Hou; in Proceedings of Corrosion and Particle Erosion at High Temperatures, The Minerals, Metals & Materials Society (1989).
- [65] P.Y. Hou, J. Stringer; Materials Science and Engineering A202 (1995) 1-10.



- 
- [66] Y. Saito, B. Önay; *Oxidation of Metals*, Vol. 38, Nos. 3/4, 1992.
- [67] I.G. Wright, B.A. Wilcox, R.I. Jaffee; *Oxid. Met.* 9, 275 (1975).
- [68] R.A. Rapp, B. Pieraggi; *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2844.
- [69] P.Y. Hou, J. Stringer; *Oxid. Metals*, 34 (1990) 299.
- [70] P.Y. Hou, I. Brown, J. Stringer; *Nuclear Instrum. Methods*, B, 59/60 (1991) 1345.
- [71] S. Roure, F. Czerwinski, A. Petric; *Oxidation of Metals*, Vol. 42, Nos. 1/2, 1994.
- [72] G.C. Wood; *Corrosion Science*, 2, 173-196 (1962).
- [73] M. Schütze, D. Renusch, M. Schorr; *Materials at High Temperatures* 22(1/2) 113-120 (2005).
- [74] D.P. Whittle; Ph.D. Thesis, University of Manchester, 1965.
- [75] J. Ehlers, D.J. Young, E.J. Smaardijk, A.K. Tyagi, H.J. Penkalla, L. Singheiser, W.J. Quadackers; *Corrosion Science* 48 (2006) 3428-3454.
- [76] C. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 384-387.
- [77] C. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 1851.
- [78] M.G.E. Cox, B. McEnaney, V.D. Scott; *Philosophical Magazine* 26:4, 839-851 (1972).
- [79] V. Sauchuk, M. Kusnezoff, N. Trofimenko, S. Megel, H.-P. Baldus, A. Reinert; in *Proceedings of 8<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Lucerne, Switzerland (2008).
- [80] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa; *Journal of Power Sources* 118 (2003) 35-43.
- [81] P. Piccardo, P. Gannon, S. Chevalier, M. Viviani, A. Barbucci, G. Caboche, R. Amendola, S. Fontana; *Surface & Coating Technology* 202 (2007) 1221-1225.
- [82] S. Geng, J. Zhu; *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1009-1016.
- [83] N. Sakai, T. Horita, Y.P. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, M.E. Brito, H. Yokokawa, T. Maruyama; *Solid State Ionics* 176 (2005) 681-686.
- [84] Z. Yang, J.S. Hardy, M.S. Walker, G. Xia, S.P. Simmer, J. W. Stevenson; *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (11) A1825-A1831 (2004).
- [85] D. Brett, P. Shearing, S. Fearn, D. Oppong, R. Maher, R. Brown, P. Brewer, L. Cohen, N. Brandon; in *Proceedings of 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Lucerne, Switzerland (2008).

- 
- [86] T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y. Xiong, N. Sakai, M.E. Brito, H. Yokokawa; *Journal of Power Sources* 176 (2008) 54–61.
- [87] A. Holt; Dissertation: "On High Temperature Corrosion of Metals"; Department of Chemistry, University of Oslo, Norway (1992).
- [88] P.Y. Hou, K. Huang, W.T. Bakker; in *Proceedings of Solid Oxide Fuel Cells VI*, The Electrochemical Society, PV 1999-19, 727-748 (1999).
- [89] E. Povoden, A.N. Grundy, L.J. Gauckler; *International Journal of Materials Research* 97 (2006) 569.
- [90] W. Qu, L. Jian, J.M. Hill, D.G. Ivey; *Journal of Power Sources* 153 (2006) 114-124.
- [91] X. Chen, P.Y. Hou, C.P. Jacobson, S.J. Visco, L.C. De Jonghe; *Solid State Ionics* 176 (2005) 425–433.
- [92] J.-H. Park, K. Natesan; *Oxidation of Metals*, Vol. 33, Nos. 1/2, 1990.
- [93] H. Nagai, T. Fujikawa, K. Shoji; *Transactions of the Japan Institute of Metals* 24 (8), 581-588 (1983).
- [94] A. Holt, P. Kofstad; *Solid State Ionics* 117 (1999) 21-25.
- [95] S. Fontana, M. Vuksa, S. Chevalier, G. Caboche, P. Piccardo; in *Proceedings of 7<sup>th</sup> Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials - HTCPM*, Les Embiez, France (2008).
- [96] H. Liu, S.B. Lyon and M.M. Stack; *Oxidation of Metals*, Vol. 56, Nos. 1/2, 2001.
- [97] J.W. Fergus; in *Proceedings of Solid Oxide Fuel Cells IX*, The Electrochemical Society, PV 2005-07, 1806-1815 (2005).
- [98] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker; „*Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*“, B.G. Teubner Verlag, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, ISBN-10 3-8351-0008-4 (2006).
- [99] B. Reppich; "Particle Strengthening", Vol. 6: "Plastic Deformation and Fracture of Materials", in "Materials Science and Technology", R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Editors), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 311-357 (1993).
- [100] H. Clemens; Vorlesungsskript: „Metallkunde 1 – Festigkeitssteigerung, Verfestigungsmechanismen“, Montanuniversität Leoben (2004).
- [101] E. Orowan; in *Proceedings of Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys*, Session III Discussion, Institute of Metals, London, England, 451 (1948).

- [102] U. Grundmann; Dissertation: „Mechanisch legiertes oxiddispersionsgehärtetes Silber“, Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Univesität Dresden, Shaker Verlag, Aachen, ISBN 3-8265-7789-2 (2000).
- [103] R.W. Lund, W.D. Nix; Acta metall. Vol. 24, 469-481 (1976).
- [104] J. Rösler, E. Arzt; Acta metall. Vol. 36, No. 4, 1043-1051 (1988).
- [105] B. Ilchner; „Hochtemperatur-Plastizität“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1973).
- [106] J. Weertman; J. Appl. Phys. 28, 362 (1957).
- [107] L.M. Brown, R.K. Ham; “Strengthening Methods in Crystals”, A. Kelly, R.B. Nicholson (Editors), Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Niederlande (1971).
- [108] R.S.W. Shewfelt, L.M. Brown; Phil. Mag. 35 (1977) 945.
- [109] J.H. Schröder; Dissertation: „Elektronenmikroskop. Untersuchung des Hochtemperatur-Härtungsmechanismus in einer ODS-Superlegierung“, VDI-Verlag, Düsseldorf, ISBN 3-18-143105-2 (1987).
- [110] E. Arzt, J. Rösler; Acta metall. Vol.36, No. 4, 1053-1063 (1988).
- [111] D.J. Srolovitz, M.J. Luton, R. Petkovic-Luton, D.M. Barnett, W.D. Nix; Acta metall. Vol. 32, No. 7, 1079-1088 (1984).
- [112] J.H. Schröder, E. Arzt; Scripta Metallurgica, 19 (1985) 1129-1134.
- [113] M. Weiße; Dissertation: „Verformungsverhalten und Mikrostruktur einer oxiddispersionsgehärteten Eisenbasislegierung“, Technische Fakultät der Universität Erlangen (1997).
- [114] E. Hornbogen, H. Warlimont; „Metalle – Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, ISBN 3-540-34010-6 (2006).
- [115] J.E. Dorn; J. Mech. Phys. Solids, 3 (1954) 85-116.
- [116] F.R.N. Nabarro; Materials Science and Engineering A 387-389 (2004) 659-664.
- [117] O.A. Ruano, O.D. Sherby; Revue Phys. Appl. 23, 625-637 (1988).
- [118] M. Heilmaier; Dissertation: “Modellkompatible Beschreibung des Kriech- und Zeitstandverhaltens oxiddispersionsgehärteter Nickelbasissuperlegierungen”, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 286, VDI-Verlag, Düsseldorf, ISBN 3-18-148605-1 (1993).
- [119] O.D. Sherby, R.H. Klundt, A.K. Miller; Metall. Trans. 8A, 843-850 (1977).
- [120] J. Rösler and E. Arzt; Acta metall. mater. Vol. 38, No. 4, pp.671-683, 1990.

- [121] J. Wunder; Dissertation: „Mikrostrukturelle Beschreibung der Warmfestigkeit ferritischer Superlegierungen“, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 510, VDI-Verlag, Düsseldorf, ISBN 3-18-351005-7 (1997).
- [122] W.Z. Zhu, S.C. Deevi; Materials Science and Engineering A348 (2003) 227-243.
- [123] K. Huang, P.Y. Hou, J.B. Goodenough; Solid State Ionics 129 (2000) 237–250.
- [124] M. Kuznecov, K. Eichler, S. Megel, P. Otschik; in Proceedings of 6<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2004).
- [125] A. Toji, T. Uehara; in Proceedings of 7<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2006).
- [126] Werkstoffdatenblatt Nr. 4146; Ausgabe Juni 2008, ThyssenKrupp VDM GmbH; Weblink: [thyssenkruppvdm.de/\\_pdf/Crofer22APU\\_d.pdf](http://thyssenkruppvdm.de/_pdf/Crofer22APU_d.pdf), Stand: 19.07.2009.
- [127] K. Honegger, A. Plas, R. Diethelm, W. Glatz; in Proceedings of Solid Oxide Fuel Cells VII, The Electrochemical Society, PV 2001-16 (2001).
- [128] A. Venskutonis, G. Kunschert, E. Mueller, H.-M. Höhle; in Proceedings of Solid Oxide Fuel Cells X, ECS Transactions, 7(1) 2109-2115 (2007).
- [129] Unveröffentlichtes Forschungsmaterial; RealSOFC, Integriertes EU-Projekt im 6. Rahmenprogramm, Jahresbericht 2005.
- [130] L.G.J. de Haart, J. Mougín, O. Posdziech, J. Kiviahio, N.H. Menzler; in Proceedings of 8<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2008).
- [131] Preliminary Material Data Sheet No. 4050; June 2008 Edition, ThyssenKrupp VDM GmbH; Weblink: [www.fcdic.com/ja/member/data/Crofer22H.pdf](http://www.fcdic.com/ja/member/data/Crofer22H.pdf), Stand: 19.07.2009.
- [132] C. Xuan, P.Y. Hou, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe; Solid State Ionics 176 (2004) 425.
- [133] Unveröffentlichtes Forschungsmaterial; RealSOFC, Integriertes EU-Projekt im 6. Rahmenprogramm, Cluster Meeting, Genua, 16.05.2006.
- [134] D. Schliephake; Studienarbeit: „Bestimmung der HT-Leitfähigkeit von Deckschichten auf Interkonnektorlegierungen – Verifizierung der Messmethodik und Vergleich verschiedener Werkstoffe“, Institut für Werkstoff- und Fügetechnik, Universität Magdeburg (2008).
- [135] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen; "FactSage Thermochemical Software and Databases", Calphad Journal, 62, 189-228 (2002).

- [136] M. Schütze, M. Malessa (Editors); "Standardisation of thermal cycling exposure testing", Woodhead Publ., Cambridge 2007.
- [137] G. Kunschert, A. Venskutonis; Proceedings of 8<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2008).
- [138] C. Karl; Studienarbeit: „Herstellung einer reproduzierbaren Kontaktierung von Deckschichten auf Interkonnektorlegierungen zu einem HT-Leitfähigkeitsmessstand“, Institut für Werkstoff- und Fügetechnik, Universität Magdeburg (2008).
- [139] M.K. Miller: "Atom Probe Field Ion Microscopy", Oxford Verlag, Clarendon Press; ISBN-10 0-1985-1387-9 (1996).
- [140] Product Data Sheet – Mk 100 Stack; Staxera GmbH (2005).
- [141] J. Rufner, P. Gannon, P. White, M. Deibert, S. Teintze, R. Smith, H. Chen; International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 1392-1398.
- [142] K. Ogasawara, H. Kameda, Y. Matsuzaki, T. Sakurai, T. Uehara, A. Toji, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa; Journal of The Electrochemical Society, 154 (7) B657-663 (2007).
- [143] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Toji, T. Uehara, T. Seo, K. Ogasawara, H. Kameda, Y. Matsuzaki, S. Yamashita; Solid Oxide Fuel Cells X, ECS Transactions, 7 (1) 2363-2370 (2007).
- [144] Z. Yang, G.-G. Xia, M.S. Walker, C.-M. Wang, J.W. Stevenson, P. Singh; International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3770-3777.
- [145] P. Huczowski, N. Christiansen, V. Shemet, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W.J. Quadakkers; Materials and Corrosion 55, No. 11, 825-830 (2004).
- [146] G. Kunschert, Y. Larring, L. Mikkelsen, H.-P. Martinz; eingereicht bei "Fuel Cells", VCH-Verlag, Stand: 14.07.2009.
- [147] H. Grübmeier, A. Naoumidis, H.A. Schulze; Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie (1983) 314: 253-257.
- [148] W. Huang, S. Gopalan, U.B. Pal, S.N. Basu; in Proceedings of Solid Oxide Fuel Cells X, ECS Transactions, 7 (1) 2379-2384 (2007).
- [149] J. Piron Abellan, V. Shemet, F. Tietz, L. Singheiser, W.J. Quadakkers; in Proceedings of Solid Oxide Fuel Cells VII, The Electrochemical Society, PV 2001-16 (2001).
- [150] Stainless Steel E-Brite – Technical Data Blue Sheet (2007); Weblink:  
[www.allegHENyludlum.com/ludlum/Documents/E-BRITE%20050207.pdf](http://www.allegHENyludlum.com/ludlum/Documents/E-BRITE%20050207.pdf),  
Stand: 19.07.2009.

- 
- [151] Z. Yang, M.S. Walker, P. Singh, J.W. Stevenson, T. Norby; Journal of The Electrochemical Society, 151 (12) B669-B678 (2004).
- [152] T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, N. Sakai, Y. Xiong, M.E. Brito, H. Yokokawa; Journal of Power Sources 157 (2006) 681-687.
- [153] L. Mikkelsen, S. Linderorth; Materials Science and Engineering A361 (2003) 198–212.
- [154] G. Kunschert, H.-P. Martinz, M. Schütze; in Proceedings of 7<sup>th</sup> Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials - HTCPM, Les Embiez, France (2008).
- [155] D.L. Douglass, P. Kofstad, A. Rahmel, G.C. Wood; Oxidation of Metals, Vol. 45, 1996.
- [156] G.M. Raynaud, R.A. Rapp; Oxid. Met. 21, 89 (1984).
- [157] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo; Progress in Materials Science 53 (2008) 775-837.
- [158] A. Rahmel, J. Tobolski; Corrosion Science 5 (1965) 333-46.
- [159] Unveröffentlichtes Forschungsmaterial; RealSOFC, Integriertes EU-Projekt im 6. Rahmenprogramm, Cluster Meeting, Paris, 24.10.2007.
- [160] M. Prohaska; Diplomarbeit: „Kinetik der Sigma-Phasen-Ausscheidung in Fe-Cr-Legierungen für Interkonnektoren in SOFC-Brennstoffzellen“; Montanuniversität Leoben (2008).
- [161] S. Leistikow, I. Wolf, H.J. Grabke; Werkstoffe und Korrosion 38 (1987), 556-562.
- [162] X.G. Zheng, D.J. Young, Oxid. Met. 42, 163-190 (1994).
- [163] H.S. Hsu, G.J. Yurek; Oxid. Met. 17, 55 (1982).
- [164] J.W. Fergus; Materials Science and Engineering A397 (2005) 271-283.
- [165] B.B. Ebbinghaus; Combust. Flame 93 (1–2) (1993) 119-137.
- [166] S. Hui, A. Petric; Solid State Ionics 143 (2001) 275-283.
- [167] M. Hänsel, W.J. Quadackers, D.J. Young; Oxidation of Metals, Vol. 59, Nos. 4/4, 2003.
- [168] P. Lamp, J. Tachtler, O. Finkenwirth, S. Mukerjee, S. Shaffer; Fuel Cells, 3(3), 1-7 (2003).
- [169] P. Huczowski, N. Christiansen, V. Shemet, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W.J. Quadackers; Transactions of the ASME 1, 30-34 (2004).
- [170] P. Huczowski, S. Ertl, J. Piron-Abellan, N. Christiansen, T. Höfler, V. Shemet, L. Singheiser, W.J. Quadackers; Materials at High Temperatures 22(3/4) 253-262 (2005).

- [171] D. Zhu, J.H. Stout, D.A. Shores, D.L. Douglass; in Proceedings of Symposium on High Temperature Corrosion, 186th ECS Fall Meeting, Ext. abstract No. 528, Miami Beach, Florida, USA (1994).
- [172] G. Kunschert, K. H. Kailer, S. Schlichtherle, G.N. Strauss; in Proceedings of Solid Oxide Fuel Cells X, ECS Transactions, 7 (1) 2407-2416 (2007).
- [173] T. Franco; Dissertation: „Entwicklung und Charakterisierung von anodenseitigen Diffusionsbarriereschichten für metallgetragene oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzellen“; Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik, Universität Stuttgart (2009).
- [174] S. P. Jiang; Journal of The Electrochemical Society, 148 (8) A887-A897 (2001).
- [175] P. Piccardo, S. Chevalier, R. Molins, M. Viviani, G. Caboche, A. Barbucci, M. Sennour, R. Amendola; Surface & Coating Technology 201 (2006) 4471-4475.
- [176] A. Holt, P. Kofstad; Solid State Ionics 69 (1994) 127-136.
- [177] A. Holt, P. Kofstad; Solid State Ionics 69 (1994) 137-143.
- [178] D.T. Hoelzer, J. Bentley, M.A. Sokolov, M.K. Miller, G.R. Odette, M.J. Alinger; Journal of Nuclear Materials 367-370 (2007) 166-172.
- [179] M. Heilmaier, B. Reppich; Metall. Trans. 27A, 3861-3870 (1996).
- [180] M.K. Miller, K.F. Russell, D.T. Hoelzer; Journal of Nuclear Materials 351 (2006) 261-268.
- [181] R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman, D.T. Hoelzer; Journal of Nuclear Materials 341 (2005) 103-114.
- [182] T. Hayashi, P.M. Sarosi, J.H. Schneibel, M.J. Mills; Acta Materialia 56 (2008) 1407-1416.

**Persönliche Daten**

26.03.1973, Wien

verlobt

österreichisch

Geburtsdatum, -ort

Familienstand

Nationalität

**Berufspraxis****Plansee SE**

Reutte (A)

Projektmanager F&E FeCr-Interkonnektoren für die  
SOFC-Brennstoffzelle

seit 12/2002

**Plansee GmbH**

Lechbruck (D)

Produktmanager Thermal Management Asien

08/2001-11/2002

**Messer Austria GmbH**

Gumpoldskirchen (A)

Anwendungstechniker Wärmebehandlung  
metallischer Werkstoffe Osteuropa

07/1999-05/2001

**Hochschulausbildung****TU Darmstadt**Berufsbegleitende Dissertation am Institut für  
Materialwissenschaften, Fachgebiet Physikalische Metallkunde  
Betreuer: Prof. Martin Heilmaier

10/2005-10/2009

**Imperial College**

London

Forschungsaufenthalt am Department of Materials und  
Diplomarbeit mit dem Titel: "Rafting in CMSX-4 – Direktionale  
Vergrößerung von  $\gamma'$ -Ausscheidungen in CMSX-4",  
verfasst in englischer Sprache

Betreuer: Prof. Malcolm McLean

05/1998-11/1998

**Montanuniversität**

Leoben (A)

Studium der Werkstoffwissenschaften, Schwerpunkt  
metallische Werkstoffe; Abschluss: Diplom-Ingenieur

10/1992-03/1999